

# FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

Herausgeber:

E. Heilbronner · Zürich  
U. Hofmann · Heidelberg  
Kl. Schäfer · Heidelberg  
G. Wittig · Heidelberg

Schriftleitung:

F. Boschke · Heidelberg

Band 6, Heft 3, Aug. 1966

## STEREOCHEMIE

K. Weinges et al.  
Kornformative Effekte  
bei stereoselektiven  
Reaktionen

L. Dulog  
Taktizität und Reaktivität

K. Schlögl  
Stereochemie von  
Metallocenen

## Die Fortschritte der chemischen Forschung

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Die „Fortschritte“ wenden sich an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht, doch sind die Herausgeber für Anregungen hinsichtlich geeigneter Themen jederzeit dankbar. Beiträge können in deutscher, englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

Es ist ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophoto u. ä. von den Heften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Anschriften:

*Prof. Dr. E. Heilbronner, Zürich 6, Universitätsstraße 6 (Organische Chemie).*

*Prof. Dr. U. Hofmann, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Anorganische Chemie).*

*Prof. Dr. Kl. Schäfer, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Physikalische Chemie).*

*Prof. Dr. G. Wittig, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Organische Chemie).*

*Dipl. Chem. F. Boschke, 69 Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30 (Springer-Verlag)*

### Springer-Verlag

69 Heidelberg 1, Postfach 1780

Fernsprecher 4 91 01

Fernschreib-Nr. 04-61 723

New York, Fifth Avenue 175

Fernschreib-Nr. 0023-222 235

1 Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3

Fernsprecher 83 03 01

Fernschreib-Nr. 01-83 319

---

### Inhaltsverzeichnis

6. Band

3. Heft

Seite

*K. Weinges et al.* Konformative Effekte im Ablauf stereoselektiver Reaktionen . . . 383

*L. Dulog* Taktizität und Reaktivität, di- und tritaktische Polymere . . . . 427

*K. Schlögl* Stereochemie von Metallocenen . . . . . 479

---

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Heft berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

# Konformative Effekte im Ablauf stereoselektiver Reaktionen

Doz. Dr. K. Weinges, Dipl.-Chem. W. Kaltenhäuser und  
Dipl.-Chem. F. Nader

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

## Inhaltsübersicht

1. Definitionen, Bezeichnungen und Schreibweisen für die statischen Begriffe der Stereochemie . . . . .	383
1.1. Die Konfiguration . . . . .	384
1.2. Die Konformation . . . . .	385
1.3. Problem der Zuordnung von Isomeren . . . . .	387
1.4. Konformativ starre und bewegliche Systeme . . . . .	388
1.5. Stereospezifische und stereoselektive Reaktionen . . . . .	389
2. Inhalt der vorliegenden Übersicht . . . . .	391
3. Der konformative Effekt bei den Umlagerungen von Kohlenstoff zu Kohlenstoff über Carbonium-Ionen . . . . .	392
3.1. Die möglichen Reaktionsmechanismen . . . . .	392
3.2. Umlagerungen über cyclische („nicht klassische“) Carbonium-Ionen. Das Phenonium-Ion . . . . .	393
3.3. Umlagerungen über offene („klassische“) Carbonium-Ionen . . . . .	396
4. Der konformative Effekt bei den Additionsreaktionen . . . . .	400
4.1. Cis-Additionen bei Dienen . . . . .	401
4.2. Die sterische Kontrolle der asymmetrischen Induktion . . . . .	402
4.2.1. Die Cram'sche Regel . . . . .	402
4.2.2. Die Atrolactinsäure-Methode . . . . .	407
4.2.3. Andere Additionsreaktionen . . . . .	410
5. Der konformative Effekt bei den Eliminierungsreaktionen . . . . .	413
5.1. Die anti-Eliminierung . . . . .	413
5.2. Die syn-Eliminierung . . . . .	418
6. Literatur . . . . .	419

## 1. Definitionen\*), Bezeichnungen und Schreibweisen für die statischen Begriffe der Stereochemie

Die sterischen Effekte sind neben den mesomeren und induktiven Effekten für die organischen Reaktionen von besonderem Interesse. Unter einem sterischen Effekt versteht man die *direkte Beeinflussung von nicht*

\*) Einige der hier wiedergegebenen Definitionen wurden auf der Konferenz über Stereochemie, Bürgenstock-Luzern, Mai 1965, vorgeschlagen.

*unmittelbar miteinander verbundenen Atomen* im statischen und dynamischen Zustand der Moleküle. Zum Verständnis ist die Kenntnis der räumlichen Anordnung der Bindungen und Atome eines Moleküls, sowie die der Übergangszustände und Zwischenprodukte chemischer Reaktionen, erforderlich. Aus diesem Grund kommt man zur Erklärung der sterischen Einflüsse auf den Ablauf chemischer Reaktionen nicht mit den üblichen Konstitutionsformeln aus, sondern es sind besondere Begriffe, Bezeichnungen und Schreibweisen notwendig.

Die üblichen Konstitutionsformeln der organischen Moleküle zeigen, welche Atome über welchen Typ von Bindungen miteinander verknüpft sind, sagen aber nichts über die räumliche Anordnung der Bindungen und Atome aus. Hierüber geben die Konfigurations- und Konformationsformeln Auskunft.

### 1.1. Die Konfiguration

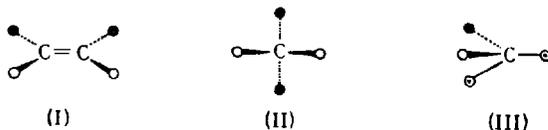
Unter *Konfiguration* versteht man die räumliche Anordnung der Bindungen in einem Molekül von gegebener Konstitution, ohne die Vielfältigkeit der räumlichen Anordnungen zu berücksichtigen, die durch die Rotation um Einfachbindungen gegeben ist. Durch diese Definition werden alle optischen und geometrischen Isomeren erfaßt.

Zur Konfigurationsbezeichnung eines *optischen Isomeren* sind zwei Angaben erforderlich: Ein Ausdruck für die effektive Drehung, für die (+) bzw. (–) benutzt wird, und ein Ausdruck für die sterische Anordnung der einzelnen Asymmetriezentren, für die das R–S-System (34, 35, 35a) oder die Zuordnung zu einer D- bzw. L-Reihe verwendet wird. Die Präfixe D und L sollte man nur bei solchen Stoffgruppen verwenden, wo es aus Gründen der Systematik und Didaktik sinnvoll ist. Hierzu gehören die Kohlenhydrate und die  $\alpha$ -substituierten Fettsäuren.

Die geometrischen Isomeren, die durch verschiedene Anordnung an Doppelbindungen oder an eben gebauten Ringen entstehen, werden als *cis-trans-Isomere* bezeichnet. Sind zwei von den vier Liganden (Formel I) gleich, dann heißt dasjenige Isomere cis, das diese gleichen Gruppen an derselben Seite der Doppelbindung trägt. Beim trans-Isomeren liegen die untereinander gleichen Liganden an verschiedenen Seiten der Doppelbindung. Bei eben gebauten Ringen ist die Doppelbindung durch den Ring zu ersetzen.

<sup>z</sup>Für die *formelmäßige Wiedergabe* der Konfiguration optischer und geometrischer Isomere sind räumliche Schreibweisen notwendig. Die cis-trans-Isomere werden durch die Formel (I) eindeutig wiedergegeben. Die Doppelbindung steht in der Papierebene, während je zwei von den vier Substituenten vor bzw. hinter der Papierebene stehen. Für die opti-

schen Isomeren muß der räumliche Bau eines Tetraeders berücksichtigt werden. Die projizierende Schreibweise (Formel II) eines Tetraeders nach *Emil Fischer* wird so vorgenommen, daß die C-Atome in einer Kette geschrieben werden und das mit der höchsten Oxydationsstufe obenan



C und  $\odot$  in der Papierebene (—)  
 $\odot$  vor " " " (— $\blacktriangleleft$ )  
 $\bullet$  hinter " " " (— $\blacktriangleright$ )

steht. Das zu betrachtende C-Atom steht dann in der Papierebene, während der rechts und links stehende Ligand vor, der oben und unten stehende hinter der Papierebene zu denken ist. Zur Erklärung des stereochemischen Verlaufs von Reaktionen wird meist die räumliche Schreibweise bevorzugt, die in der Formel (III) gezeichnet ist. In dieser Schreibweise stehen drei Atome in der Papierebene, während die beiden anderen Substituenten vor und hinter der Papierebene stehen.

## 1.2. Die Konformation

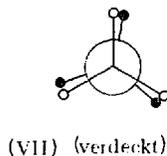
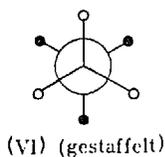
Die *Konformeren* eines Moleküls sind durch die verschiedenen räumlichen Anordnungen der Atome in einem Molekül von bekannter Konstitution und Konfiguration gegeben, die durch die Rotation um Einfachbindungen entstehen. Wir müssen die Konformationen der offenkettigen aliphatischen und der gesättigten cyclischen Verbindungen getrennt betrachten.

Bei der einfachsten *offenkettigen aliphatischen Verbindung* sind zwei Konformationen denkbar: Die gestaffelte Konformation (IV), bei der die Atome „auf Lücke“ stehen, und die verdeckte Konformation (V), bei der die Atome „in Reihe“ angeordnet sind. In den Formeln (IV) und (V) sind die beiden Konformationen in ihrer perspektivischen Schreibweise wiedergegeben.

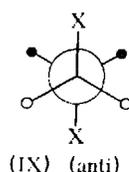
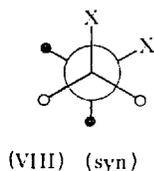


Eine praktische, symbolische Schreibweise wurde von *M. S. Newman* (97) eingeführt, in der die Bindung zwischen den beiden Kohlenstoff-

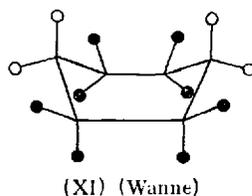
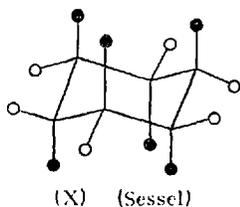
atomen senkrecht zur Papierebene steht und der Schnittpunkt der drei ausgezogenen Bindungen das obere, der Kreis das untere Kohlenstoffatom darstellt. Die Formeln (VI) und (VII) geben die Newmansche Schreibweise der gestaffelten und verdeckten Konformation wieder.



Die Zahl der Konformeren erhöht sich, wenn verschiedene Substituenten an den Kohlenstoffatomen stehen. Wir werden im folgenden von einer syn-Konformation (VIII) sprechen, wenn die beiden zu betrachtenden Liganden einen Winkel von  $60^\circ$  einschließen, und von einer anti-Konformation (IX), wenn die Liganden einen Winkel von  $180^\circ$  einschließen.



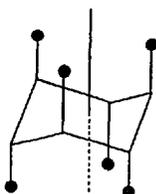
Die gesättigten cyclischen Verbindungen sind von vier Ringgliedern an nicht mehr eben gebaut und können daher in verschiedenen Konformationen auftreten. Die sechsgliedrigen Ringe, die von besonderem Interesse sind und vor allem in den letzten Jahren untersucht wurden, können in der Sessel- (X) und der Wannenförmigkeit (XI) vorliegen. Von



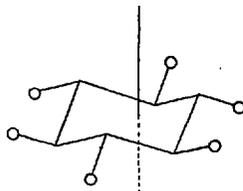
diesen beiden Konformeren kommt praktisch nur die Sesselform (X) vor, weil sie durch die gestaffelten Substituenten die stabilere ist.

Bei substituierten, cyclischen Sechsringen ergeben sich — ebenso wie bei den offenkettigen Aliphaten — neue konformative Möglichkeiten und zwar dadurch, daß in der Sesselform (X) zwei verschiedene Arten von Bindungen vorhanden sind: Sechs Bindungen sind parallel zur Symme-

tricachse und werden als axiale Bindungen (a-Bindungen, Formel XII) bezeichnet. Die übrigen stehen senkrecht auf der Symmetrieachse und werden als äquatoriale Bindungen (e-Bindungen, Formel XIII) bezeichnet. Bei einer Sesselinversion werden die axialen Bindungen zu äquatorialen und umgekehrt die äquatorialen zu axialen.

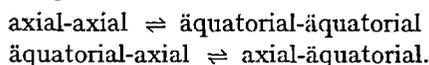


(XII) (a-Bindungen)



(XIII) (e-Bindungen)

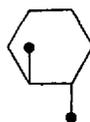
Aus diesen Überlegungen ergeben sich für die 1,2-disubstituierten Sechsringe die Gleichgewichte der Konformeren:



Unter Zugrundelegung eines ebenen Sechsrings kann das Gleichgewicht 1a,2a 1e,2e als „trans“-Isomeres und das Gleichgewicht 1a,2e 1e,2a als „cis“-Isomeres bezeichnet werden. In den Formeln (XIV) und (XV) sind die beiden Isomeren wiedergegeben.



(XIV) ("cis")



(XV) ("trans")

Bei dieser Bezeichnung muß man beachten, daß diese Isomerie nicht der wahren geometrischen cis-trans-Isomerie entspricht.

### 1.3. Problem der Zuordnung von Isomeren

Nach den in den vorstehenden Abschnitten gegebenen Definitionen für die Konfiguration und Konformation kann nicht immer eine eindeutige Abgrenzung erfolgen, d.h. es gibt eine Anzahl von Verbindungen, bei denen man sowohl von der Konfiguration als auch von der Konformation sprechen kann.

Als Beispiel für den Überschneidungsbereich der Konfiguration mit der Konformation seien die Biaryle genannt, die sich bei Einschränkung der freien Drehbarkeit der Einfachbindung in optische Isomere auf-

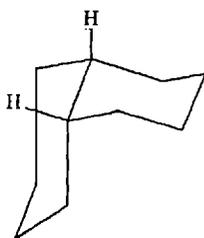
spalten lassen. Man kann sie aus diesem Grunde zu den optischen Isomeren, aber auch zu den Konformeren rechnen. Jedoch ist zu beachten, daß die eingeschränkte Drehbarkeit der Einfachbindung durch Substituenten hervorgerufen wird und primär nicht auf die Bindung selbst zurückzuführen ist. Deshalb sollte man die Biaryle zu den optischen Isomeren zählen und von einer Konfiguration sprechen.

Weiter konnte man (87 a) Isomere von substituierten Amidin, Thioamidin und Enaminen herstellen. Für derartige Verbindungen muß aber in mesomeren Gleichgewicht eine dipolare Struktur angenommen werden, wodurch die betrachtete Einfachbindung (C–N) Doppelbindungscharakter erhält. Hier liegt also eine Überschneidung von cis-trans-Isomeren und Konformeren vor. Da aber sehr wahrscheinlich der mesomeren dipolaren Struktur eine größere Bedeutung zukommt, wäre es besser, diese Verbindungen als cis-trans-Isomere zu bezeichnen.

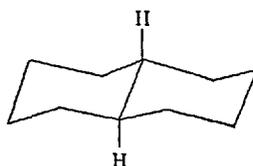
Eine einheitliche Regelung für derartige Systeme ist bisher noch nicht erfolgt, so daß die Zuordnung zur Konfiguration oder Konformation dem Betrachter überlassen bleibt. In der vorliegenden Zusammenfassung werden wir nur solche konformative Effekte betrachten, bei denen das Problem der konfigurativen und konformativen Zuordnung nicht auftritt.

#### 1.4. Konformativ starre und bewegliche Systeme

Verbindungen, bei denen eine Ringinversion unmöglich ist, werden als konformativ starre Systeme bezeichnet. Bei diesen ist es experimentell möglich, mehrere stabile Konformere herzustellen. Zuerst gelang es



(XVI) (cis\*-Dekalin)

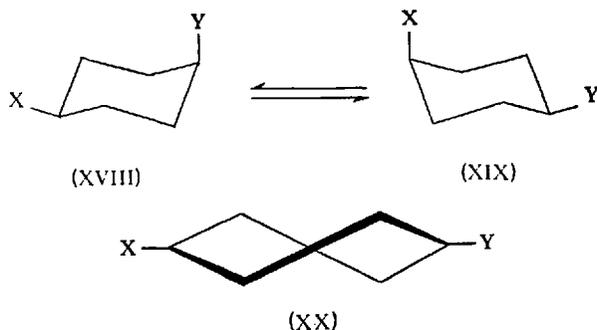


(XVII) (trans\*-Dekalin)

W. Hüchel (70), zwei konformere Dekaline zu isolieren, die die Bezeichnung „cis“- und „trans“-Dekalin erhielten. Später konnte durch Elektronenbeugung gezeigt werden (16), daß der cis-Verbindung die Konformation (XVI) und der trans-Verbindung die Konformation (XVII) zukommt.

Die theoretischen Erkenntnisse an den Dekalin-Untersuchungen waren für die Stereochemie der Steroide und anderer gesättigter polycyclischer Kohlenstoffverbindungen von erheblicher Bedeutung, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann.

Man spricht auch dann von konformativ starren Systemen, wenn im Gleichgewicht eine Konformation bevorzugt ist. Bei solchen Molekülen ist zwar die Möglichkeit gegeben, daß eine Konformation in die andere umklappen kann, aber infolge eines großen Unterschiedes im Energieinhalt der Konformeren liegt praktisch nur eines im Gleichgewicht vor. Derartige Systeme sind die 1,4-disubstituierten Cyclohexane. Stehen die beiden Substituenten wie in (XVIII) und (XIX) gezeichnet, in axial-äquatorialer Anordnung, so wird im Gleichgewicht die Konformation bevorzugt sein, in der der größere Substituent in äquatorialer Lage steht. Handelt es sich aber um sehr große Substituenten X und Y, so ist es möglich, daß sich beide in die äquatoriale Lage zum Ringsystem einstellen. Damit erhält man eine neue Konformation (XX), die als Twistform bezeichnet wird.



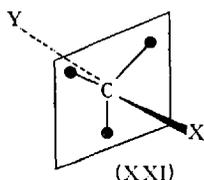
Im Gegensatz zu den konformativ starren Systemen hat man es meist mit konformativ beweglichen Systemen zu tun. Hierbei handelt es sich um Verbindungen, die leicht zwischen zwei oder mehreren Konformationen wechseln können. Hierzu gehören alle offenkettigen aliphatischen Verbindungen und auch die monosubstituierten Sechsringe, bei denen der Substituent bei der Sesselinversion von der axialen in die äquatoriale und von der äquatorialen in die axiale Lage umklappt.

### 1.5. Stereospezifische und stereoselektive Reaktionen

Reaktionen, die ausschließlich (d. h. mehr als 98 %) unter Retention oder Inversion verlaufen, nennt man stereospezifisch. Dazu gehören z. B. auch enzymatische Reaktionen, bei denen das Enzym ausschließlich mit einem

Antipoden eines Razemats reagiert. Dagegen spricht man von stereoselektiven Reaktionen, wenn die Reaktion nur zu einem gewissen Prozentsatz unter Erhaltung der optischen Aktivität abgelaufen ist und als Nebenprodukt das entsprechende Razemat auftritt.

Als Beispiel einer stereospezifischen Reaktion kennt man die  $S_N2$ -Reaktion, die unter vollständiger Inversion abläuft. Die Stereospezifität der  $S_N2$ -Reaktion wird durch die Annahme eines Übergangszustandes erklärt, dessen Geometrie durch die Formel (XXI) wiedergegeben ist.



Der stereochemische Verlauf der  $S_N1$ -Reaktionen ist komplizierter. Die  $S_N1$ -Reaktionen führen in erster Stufe zu Carboniumionen, die eben gebaut sind und zu racemischen Produkten führen sollten. Es gibt aber eine Anzahl von  $S_N1$ -Reaktionen, die stereoselektiv bzw. stereospezifisch ablaufen. Offenbar ist die Annahme eines freien Carboniums nicht ganz korrekt. Eine besondere Rolle spielt das Lösungsmittel. Im Augenblick seines Entstehens ist das Carboniumion unsymmetrisch solvatisiert. Erst mit der Zeit wird die Solvathülle symmetrisch. Aus diesem Grund wird eine solvolytische Reaktion um so stereoselektiver sein, je schneller das Carboniumion weiterreagiert, denn je kürzer die mittlere Lebensdauer des Carboniums ist, desto geringer ist die Chance, symmetrisch solvatisiert zu werden. Man hat zeigen können, daß  $S_N1$ -Reaktionen unter teilweiser Inversion verlaufen, wenn als Zwischenprodukte unsymmetrisch solvatisierte Carboniumionen auftreten.

Ferner kann eine  $S_N1$ -Reaktion stereospezifisch ablaufen, wenn ein Nachbargruppeneffekt (85, 118, 128) möglich ist. Dazu müssen die Nachbargruppen eine geeignete elektronische Struktur besitzen, z.B. ein einsames Elektronenpaar, das nucleophil an das Reaktionszentrum angreift und einen Ring bildet, der dann durch Angriff eines anderen Nucleophils wieder geöffnet wird. Beide Stufen verlaufen unter Inversion, so daß als Gesamtergebnis eine Retention beobachtet wird.

Die Beispiele der  $S_N1$ - und  $S_N2$ -Reaktionen lehren, daß der Grad der Stereospezifität von der Geometrie und Lebensdauer der Übergangszustände und Zwischenprodukte abhängig ist.

## 2. Inhalt der vorliegenden Übersicht

Mit der fortschreitenden Entwicklung der Konformationsanalyse konnten vor allem mit der NMR-Spektroskopie weitere Erkenntnisse über die vor und während einer Reaktion vorliegenden Konformationen einer Verbindung gewonnen werden. 1950 hatte *D. H. R. Barton* (10) in einer grundlegenden Arbeit darauf hingewiesen, daß E2-Reaktionen in konformativ starren Systemen unter diaxialer Eliminierung verlaufen, da die an der Reaktion beteiligten Atome in einer Ebene liegen. Die Konformation der Ausgangsverbindung ist in diesen Fällen für die Stereoselektivität der Reaktion ausschlaggebend. Die Anwendung der von *Barton* aufgestellten Regel wurde in den Folgejahren von mehreren Autoren (11, 41, 79) eingehend bearbeitet und in verschiedenen Zusammenfassungen beschrieben (13, 14, 15).

Wir werden im folgenden solche stereoselektiven Reaktionen beschreiben, die an konformativ beweglichen Systemen ablaufen. Wenn aus einer racemoiden und mesoiden Verbindung\*) unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht die analogen Produkte entstehen, so kann das verschiedene Verhalten nur durch das Auftreten einer bevorzugten Konformation im Übergangszustand erklärt werden. Man kann aber über die Konformation der Übergangszustände nur dann exakte Aussagen machen, wenn beide Asymmetriezentren der mesoiden und racemoiden Form an der Reaktion beteiligt sind und die Reaktion stereoselektiv verläuft. Dies ist bei Eliminierungsreaktionen und Umlagerungen der Fall.

In diesem Zusammenhang sind noch die Reaktionen von Interesse, die unter der sterischen Kontrolle der sogenannten asymmetrischen Induktion ablaufen. Hier handelt es sich vor allem um C=O-Additionsreaktionen, bei denen neben einem bereits existierenden Asymmetriezentrum ein neues entsteht. Man hat festgestellt, daß von den zwei entstehenden diastereomeren Verbindungen immer eine bevorzugt gebildet wird. Aus diesem Grund muß im Übergangszustand eine ganz bestimmte Konformation vorliegen. Wäre dies nicht der Fall, so sollten beide Diastereomeren in gleichen Mengen entstehen. Diese Reaktionen unterscheiden sich von den oben beschriebenen dadurch, daß das Asymmetriezentrum nicht direkt an der Reaktion beteiligt ist.

---

\* Die hier verwendete Nomenklatur „racemoid“ und „mesoid“ wurde 1933 von *K. Freudenberg* und *R. Kuhn* vorgeschlagen (*K. Freudenberg*, Stereochemie, Franz Deuticke Verlag, Leipzig, 1933, Seite 686). Statt „racemoid“ und „mesoid“ wird in der neueren Literatur oft die Bezeichnung „threo“ und „erythro“ verwendet, die jedoch nicht immer klar und anschaulich ist.

### 3. Der konformative Effekt bei den Umlagerungen von Kohlenstoff zu Kohlenstoff über Carbonium-Ionen

Die Stereochemie und Kinetik der C–C-Umlagerungen sind von vielen Autoren beschrieben und diskutiert worden. Bisher ist es nicht gelungen, alle experimentellen Ergebnisse theoretisch eindeutig zu interpretieren (33, 40, 51, 77). Aus diesem Grund muß man die Entscheidung dieser theoretischen Widersprüche weiteren experimentellen Untersuchungen überlassen. Man kann aber die konfigurativen und konformativen erhaltenen Ergebnisse nach den heutigen Erkenntnissen über den stereochemischen Verlauf organischer Reaktionen auswerten und Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen.

#### 3.1. Die möglichen Reaktionsmechanismen

Für die C–C-Umlagerungen sind drei Reaktionsmechanismen denkbar, deren stereochemischer Verlauf infolge verschiedener Zwischenprodukte mit unterschiedlicher Stereoselektivität ablaufen sollte. Im allgemeinen tritt dann Umlagerung ein, wenn sich ein als Zwischenprodukt auftretendes Carboniumion dadurch in ein stabileres umwandeln kann. Es liegt dann ein Gleichgewicht zweier offener („klassischer“) Carboniumionen vor, das praktisch vollständig zur Seite des stabileren Ions verschoben ist.

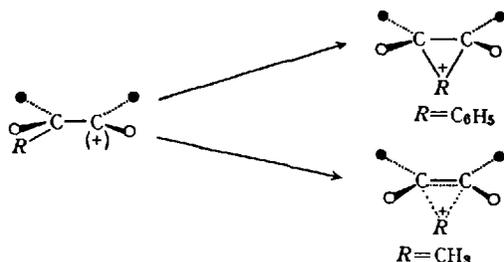


Mechanismus I

Man sollte erwarten, daß eine Umlagerung nach dem Mechanismus I unter Racemisierung verläuft. Eine stereoselektive Umlagerung über ein Carboniumionen-Gleichgewicht kann nur dann formuliert werden, wenn man annimmt, daß die Carboniumionen aus einer ganz bestimmten Konformation heraus reagieren und die Gruppe R nur von einer Seite an das benachbarte C-Atom wandert.

Bei dem zweiten Reaktionsmechanismus entsteht in der ersten Stufe ein Carboniumion, an das die wandernde Gruppe R nucleophil angreift und ein cyclisches („nicht klassisches“) Carboniumion liefert. Ist der Rest R ein Phenylkern, so wird hieraus ein Elektronenpaar zur Bildung einer Hauptvalenzbindung zur Verfügung gestellt, und es bildet sich das sogenannte Phenoniumion.

Wandert ein gesättigter Kohlenstoff, so steht nur das Elektronenpaar der gelösten C–R-Bindung zur Verfügung, das das ganze System zusammenhalten muß.



Mechanismus II

Der Angriff des Nucleophils kann sowohl am C- $\alpha$  als auch am C- $\beta$  der cyclischen Ionen erfolgen. Da die Ringöffnung eines kleinen Ringes immer unter Inversion erfolgt, sollte eine Umlagerung nach dem Mechanismus II stereoselektiv verlaufen, auch wenn im ersten Schritt der Reaktion eine Racemisierung am C- $\alpha$  eintritt.

Eine stereospezifische Umlagerung ist nur dann möglich, wenn der Nachbargruppeneffekt schon bei der Ionisation erfolgt. Bei diesem Mechanismus tritt kein offenes Carboniumion als Zwischenstufe auf. Wenn die Gruppe R einen Phenylkern darstellt, so wird die bei der Ionisation



Mechanismus III

entstehende Ladung über mehrere Atome verteilt, was zu einer Resonanzstabilisierung des cyclischen Ions führen sollte. Bildung und Öffnung des cyclischen Ions verlaufen nach dem Mechanismus III unter Inversion.

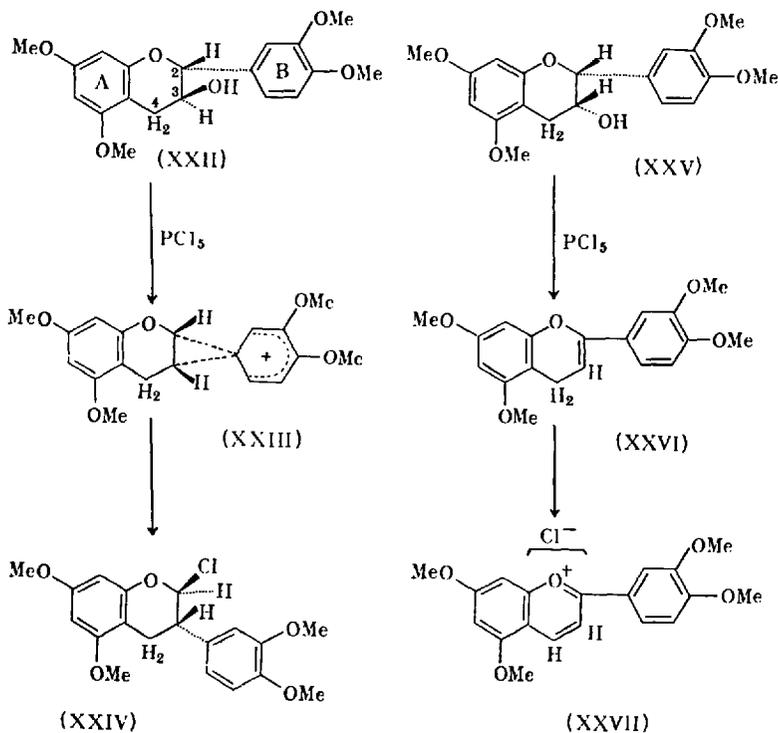
### 3.2. Umlagerungen über cyclische („nicht klassische“) Carbonium-Ionen. Das Phenonium-Ion

Zur Klärung der verschiedenen Reaktionsmechanismen ist in vielen Beispielen der stereochemische Verlauf der Umlagerungen herangezogen worden, vor allem von *D. J. Cram* (44), der als erster den konfigurativen

Verlauf der Solvolyse des racemoid-(threo)- und mesoid-(erythro)-3-Phenyl-2-butyl-tosylats aufklärte. Das Ergebnis seiner Untersuchungen ist in die meisten Lehrbücher aufgenommen worden und braucht hier nicht behandelt zu werden. Wir wollen im folgenden neben dem konfigurativen Verlauf auch den konformativen Einfluß auf die stereoselektiven Umlagerungen betrachten.

Schon vor mehr als 40 Jahren hat *K. Freudenberg* (59) am Catechin-System eine Phenyl-Wanderung unter Erhaltung der vollen optischen Aktivität beschrieben und als Zwischenprodukt ein cyclisches Kation (51, 60, 123) (Phenoniumion) diskutiert. Nachdem die absolute Konfiguration (19, 62–64, 67, 131) und die Konformation (38, 124) der diastereomeren Catechine aufgeklärt waren, gewann der stereochemische Verlauf der Umlagerung an Interesse.

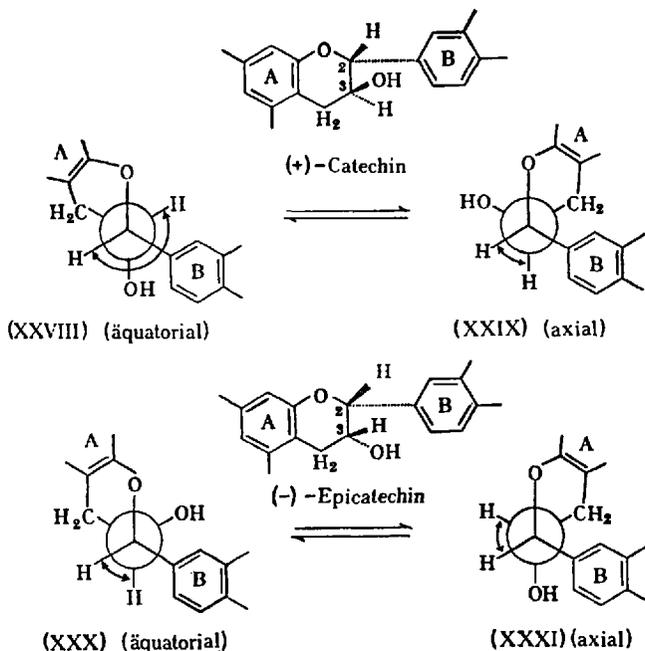
Zunächst wurde experimentell festgestellt, daß der konfigurative Verlauf (123, 124) der Umlagerung des [2R:3S]-(-)-Tetramethylcatechins (XXII), das aus dem (+)-Catechin erhalten wird, in das [2S:3S]-(-)-5,7,3',4'-Tetramethoxy-2-chlorisoflavan (XXIV) mit einer Inversion am C-2 und C-3 abläuft. Dieses konfigurative Verhalten spricht für den Mechanismus III, so daß das früher diskutierte (60) Phenoniumion



(XXIII) als Zwischenstufe auftreten muß. Es gibt noch weitere experimentelle Ergebnisse, die für das Auftreten des Phenoniumions (XXIII) als Zwischenstufe sprechen.

Setzt man das diastereomere [2R:3R]-(-)-Tetramethyl-epicatechin (XXV) unter den gleichen Umlagerungsbedingungen um, so entsteht unter  $\beta$ -Eliminierung von Wasser das Tetramethoxy-flaven (XXVI), das sofort unter Einwirkung der vorhandenen Säure und durch Luftoxydation oder Disproportionierung in das entsprechende Tetramethoxy-flavylummsalz (XXVII) übergeht. Das Flavylummsalz wurde als Acetat seiner Pseudobase charakterisiert. Wenn die Umlagerung von (XXII) über ein Carboniumion verlaufen würde, so sollte auch das Diastereomere (XXV) umgelagert werden. Dies ist aber nicht der Fall, was wiederum für den Mechanismus III spricht.

Das verschiedene Verhalten der diastereomeren Tetramethylcatechine (XXII) und (XXV) läßt sich durch ihre Konformationsformeln (XXVIII) bis (XXXI) erklären. Wie NMR-spektroskopische Untersuchungen (38, 124) zeigen, liegt bei den Catechinen ein Gleichgewicht zwischen zwei möglichen Konformationen vor, bei denen der Veratryl-Kern in axialer bzw. äquatorialer Lage steht. Die Konformationsformeln (XXVIII) bis (XXXI) sind so gezeichnet, daß die ausgezogenen Bindungen das C-2 und der Kreis das C-3 der Catechine darstellt.



Wie die Konformationsformeln zeigen, besitzt nur die axiale Konformation (XXIX) des [2R:3S]-(-)-Tetramethylcatechins, bei der der Veratrylrest am C-2 und die OH-Gruppe am C-3 in anti-Stellung stehen, die Voraussetzungen für den Mechanismus III. In der Formel (XXIX) stehen die an der Reaktion beteiligten Atome in einer Ebene und machen die Ausbildung des cyclischen Zwischenproduktes möglich. Beim [2R:3R]-(-)-Tetramethylepicatechin ist die entsprechende anti-Konformation ausgeschlossen, und es kommt daher nicht zur Bildung des Phenoniumions und damit auch nicht zur Umlagerung. In der äquatorialen Konformation (XXX) steht die austretende OH-Gruppe am C-3 mit dem H-Atom am C-2 in einer Ebene, was zu der experimentell gefundenen Wasser-Eliminierung führt. Die Konformationen (XXVIII) und (XXXI), bei denen die OH-Gruppe am C-3 in anti-Stellung zum Äthersauerstoff steht, haben bei der Betrachtung dieser Reaktion keine Bedeutung.

Die konfigurativen und konformativen Ergebnisse, die an den diastereomeren Tetramethylcatechinen bei dieser Reaktion erhalten wurden, stehen am besten mit dem Mechanismus III in Einklang, daher muß die Existenz eines Phenoniumions als Zwischenstufe bei dieser Umlagerung vom stereochemischen Standpunkt als bewiesen angesehen werden. Die Existenz eines Phenoniumions wird auch in einer neuen Arbeit von G. A. Olah (100) durch NMR-Spektroskopie bewiesen.

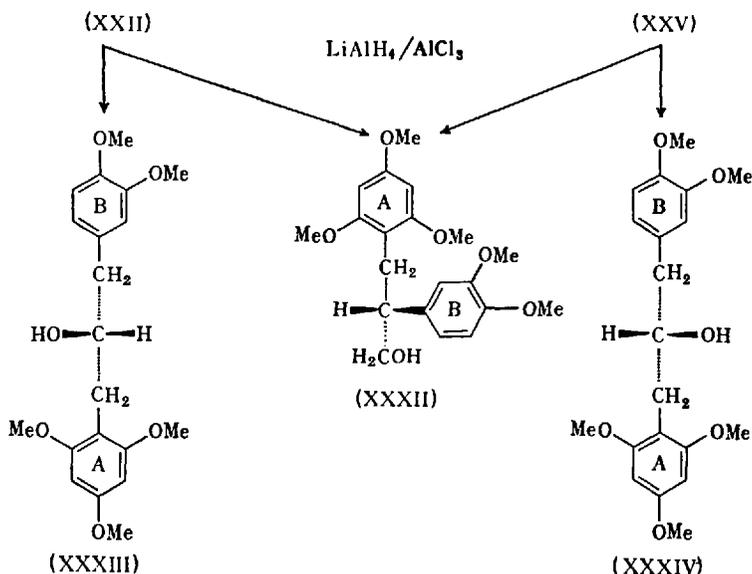
Aus diesen stereochemischen Betrachtungen ziehen wir den Schluß, daß nur dann bei einer Umlagerung ein cyclisches Kation als Zwischenstufe auftritt, wenn sich im Übergangszustand eine anti-Konformation einstellen kann, bei der die austretende und die wandernde Gruppe mit den beiden Reaktionszentren in einer Ebene stehen. Dies ist praktisch die gleiche Aussage, die D. H. R. Barton (10) bei der Eliminierung an konformativ starren Systemen machte.

### 3.3. Umlagerungen über offene („klassische“) Carbonium-Ionen

Im Gegensatz zu der vorstehenden Umlagerung des Tetramethylcatechins (XXII), bei der primär die Reaktion am C-3 einsetzt, gibt es am Catechin-System eine weitere Umlagerung, bei der der Pyranring aufgespalten wird und das C-2 elektrophil weiterreagiert. Setzt man die diastereomeren Tetramethylcatechine (XXII) und (XXV) in absol. Tetrahydrofuran mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  um (20, 21, 23, 36, 37, 39, 125), so erhält man aus beiden Ausgangsverbindungen das konfiguratив gleiche, linksdrehende 2-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-3-(2,4,6-trimethoxy-phenyl)-propanol-(1) (XXXII), während als Nebenprodukte die Antipoden (XXXIII) und (XXXIV) entstehen, die durch einfache Aufspaltung der Pyranringe entstanden sein können. Alle erhaltenen Reaktionsprodukte sind optisch

aktiv und besitzen die in den Formeln wiedergegebene absolute Konfiguration.

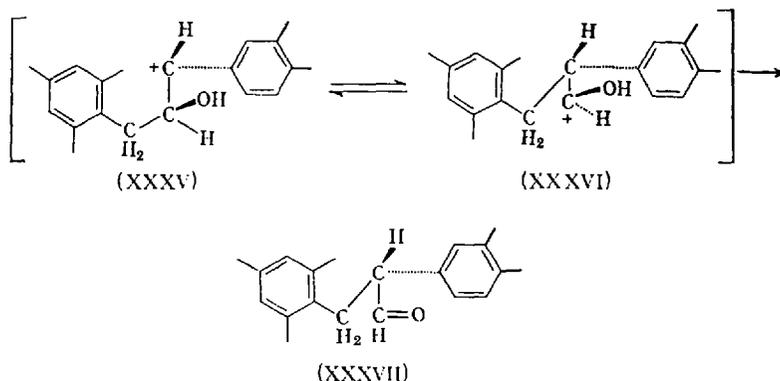
Diese Umlagerung verläuft unter Retention, wobei das C-4 der Catechine an das C-2 wandert (125, 127). Aus diesem Grunde kann der Mechanismus III, der unter Inversion ablaufen muß, nicht in Betracht gezogen werden. Eine doppelte Inversion durch Nachbargruppeneffekt, die



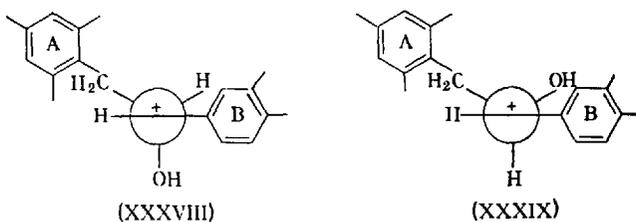
im Gesamtergebnis eine Retention ergeben würde, ist auch auszuschließen, wie im folgenden noch ausgeführt wird. Wir müssen für die Umlagerung zwischen den Mechanismen I und II entscheiden. In erster Stufe tritt bei beiden ein offenes Carboniumion auf. In der hier beschriebenen Umlagerung würde es sich um das Carboniumion (XXXV) handeln. Auf den ersten Blick scheint es erstaunlich, daß das an sich sehr stabile Carboniumion (XXXV), als Benzylkation mesomeriestabilisiert, wobei die p-Methoxygruppe diesen Effekt noch verstärken sollte, überhaupt eine Konkurrenzreaktion zwischen Hydridion und CH<sub>2</sub>-Gruppe zuläßt. Man sollte vielmehr erwarten, daß lediglich Ringspaltung eintritt und die Produkte (XXXIII) bzw. (XXXIV) als Hauptreaktionsprodukte auftreten.

Daß dies nicht der Fall ist, beruht offensichtlich auf der Nucleophilie der CH<sub>2</sub>-Gruppe, die durch induktiven und mesomeren Effekt der o- und p-ständigen Methoxygruppen bewirkt wird. Sie rufen eine Erhöhung der Elektronendichte am C-4 hervor und ermöglichen den Angriff auf das C-2.

Nehmen wir den Mechanismus I an, so steht das Carboniumion (XXXV) mit (XXXVI) im Gleichgewicht. Das Ion (XXXVI) kann sich durch Aldehydbildung (XXXVII) stabilisieren, und (XXXVII) durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  das Umlagerungsprodukt (XXXII) liefern.



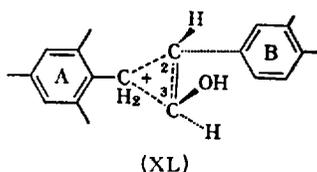
Obwohl ein offenes Carboniumion als Zwischenstufe auftritt, bleibt die Konfiguration am C-2 erhalten. Die Zeit zwischen der Bildung des Carboniumions und dem Angriff des C-4 muß aus diesem Grund kürzer sein als diejenige, die zu einer Drehung von  $120^\circ$  um die C-(2)-C-(3)-Bindung des Carboniumions benötigt wird. Eine Erklärung kann nur an Hand der Konformationsformeln gegeben werden.



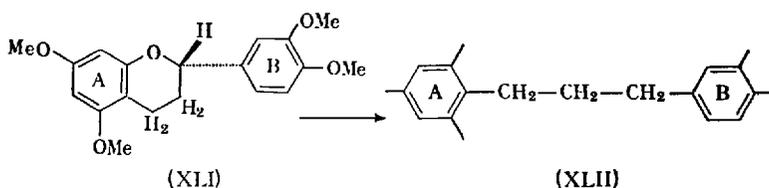
Aus den Konformeren (XXXVIII) bis (XXXI) erhält man durch Aufspaltung der Benzyläthergruppierung die Konformationen (XXXVIII) und (XXXIX) des Carboniumions (XXXV), aus denen ersichtlich wird, daß das C-4 nur von einer Seite und zwar unter Erhaltung der Konfiguration an das C-2 wandern kann.

Man muß aber auch damit rechnen, daß die Umlagerung in der zweiten Stufe über ein cyclisches Carboniumion (XL) verläuft, wie es von dem Mechanismus II gefordert wird. Bei der Bildung von (XL) bleibt die Konfiguration am C-2 ebenfalls durch die Konformation des Moleküls er-

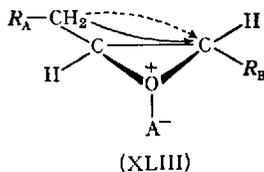
halten. Anlagerung des Hydridions an das C-2 würde zum offenen, an das C-3 zum umgelagerten Produkt führen.



Wenn in der zweiten Stufe der Umlagerung das cyclische Carboniumion (XL) auftreten würde, so sollte die OH-Gruppe am C-3 keinen Einfluß auf die Reaktion haben. Aus diesem Grund stellten wir (126) das optisch aktive [2S]-(-)-5,7,3',4'-Tetramethoxy-flavan (XLI) her und setzten es unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  um. Die experimentellen Befunde zeigen, daß quantitativ der Pyranring



zu (XLII) aufgespalten wird und kein Umlagerungsprodukt entsteht. Damit ist die OH-Gruppe am C-3 für die Umlagerung notwendig. Eine Nachbargruppenhilfe dieser OH-Gruppe ist auszuschließen, da der entstehende Dreiring eben gebaut ist und damit das C-4 in der gleichen Ebene wie das H-Atom am C-2 steht. Es besteht, wie aus der Formel (XLIII) zu ersehen



ist, die Möglichkeit, daß das C-4 von zwei Seiten an das C-2 wandern kann, was zur Racemisierung des Umlagerungsproduktes führen sollte. Zur Erklärung der Notwendigkeit der OH-Gruppe am C-3 für die Umlagerung bleibt, wie es bei dem Mechanismus I beschrieben wurde, die Stabilisierung des umgelagerten Carboniumions (XXXVI) zum Aldehyd (XXXVII). Damit ist der Mechanismus I für diese Umlagerung bewiesen.

Der konformative Effekt bei Umlagerungsreaktionen wird auch von R. Huisgen und Mitarbeitern bei der Solvolyse der 1,2-Benzo-cyclenyl-(4)-tosylate (73–75) und bei der Desaminierung der 1,2-Benzo-cyclenyl-(4)-amine (114, 115) mit verschiedenen Ringgrößen beschrieben. Aus diesen Versuchen wird ebenfalls die konformative Voraussetzung für die Bildung eines Phenoniumions deutlich; sie zeigen aber auch, daß ein Mechanismus – wie oben beschrieben – über ein „klassisches“ Carboniumion nicht notwendig mit einer Racemisierung verbunden ist.

#### 4. Der konformative Effekt bei den Additionsreaktionen

Bei den Ausgangsprodukten der Additionsreaktionen handelt es sich um Moleküle, deren Reaktionszentrum eben und starr gebaut ist. Es bedarf einer erheblichen Energiezufuhr, um die Anordnung der Substituenten zu verändern.

Wenn die Frage nach dem Einfluß der Konformation auf die Reaktivität und den konfigurativen Verlauf von Additionsreaktionen gestellt ist, so kann sich ihre Beantwortung nur auf drei mögliche Vorstellungen beziehen: 1. Im Übergangszustand besitzt das System freie Drehbarkeit, und die Konformation des entstandenen gesättigten C-Atoms übt einen Einfluß auf die Richtung aus, in der der reaktionsabschließende ionische Angriff erfolgt; oder aber es ist die Konformation des ionischen C-Atoms selbst, die die bevorzugte Angriffsrichtung vorschreibt. 2. Das Molekül als solches kann nur in einer der möglichen Konformationen eine Addition eingehen. 3. Ein in der Nähe des Reaktionszentrums befindliches, vierbindiges C-Atom nimmt im Übergangszustand eine bevorzugte Konformation ein, die die Richtung der Addition beeinflusst.

Zu dem unter 1. genannten Einfluß der Konformation auf den stereochemischen Verlauf einer Additionsreaktion ist aus der Literatur nichts bekannt. Zwar laufen sehr viele Additionen stereospezifisch oder zumindest stereoselektiv ab, doch kann dies auf einen Übergangszustand zurückgeführt werden, in dem die Konfiguration des Olefins durch  $\pi$ -Komplexbildung oder durch ein cyclisches Kation (z. B. Bromonium-Ion) festgehalten wird. Zum anderen ist über die Konformation freier Carboniumionen und Carbanionen zu wenig bekannt (69), um Aussagen über deren möglichen Einfluß zu gestatten.

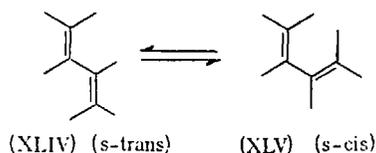
Der unter 2. genannte Fall bezieht sich auf konjugierte Doppelbindungssysteme und wird im folgenden Abschnitt „4.1. Cis-Addition bei Dienen“ eingehend behandelt.

Um den Einfluß der Konformation in der unter 3. genannten Möglichkeit zu prüfen, muß es sich bei den Ausgangsverbindungen um solche

handeln, in denen einmal die planare Gruppe an ein Asymmetriezentrum gebunden ist und zum andern durch die Additionsreaktion ein neues Asymmetriezentrum entsteht. Derartige Systeme werden unter „4.2. Die sterische Kontrolle der asymmetrischen Induktion“ beschrieben.

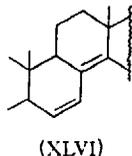
#### 4.1. Cis-Additionen bei Dienen

Zwei starre Doppelbindungssysteme sind über eine frei bewegliche Einfachbindung verbunden, deren Beweglichkeit allerdings durch den Konjugationseffekt etwas eingeschränkt ist. Beim einfachsten Modell eines konjugierten Systems, dem Butadien, lassen sich zwei stabile bzw. metastabile Konformationen nachweisen (8, 22, 66 e, 104, 113). Als Molekülkonformation wird die coplanare Anordnung (XLIV), die sogenannte „s-trans-Form“<sup>\*</sup>, bevorzugt, in der eine größtmögliche Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen gegeben ist. Zur Aufhebung dieses Effektes werden 4,9 kcal/Mol (57) benötigt, wobei die um 2,3 kcal/Mol energiereichere „s-cis-Form“ (XLV) entsteht.



Aus thermodynamischen Daten ergab sich das Vorliegen der s-cis-Konformation zu 4% (8), was durch chemische Untersuchungen bestätigt wurde (116).

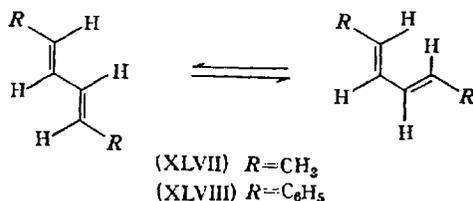
Die Additionsreaktion von Doppelbindungen an konjugierte Systeme (Diels-Alder-Reaktion) verlangt, daß das Dien in einer s-cis-Konformation vorliegt (5, 43 a, 89), d. h. daß das Dien einen Ring quasi vorgebildet



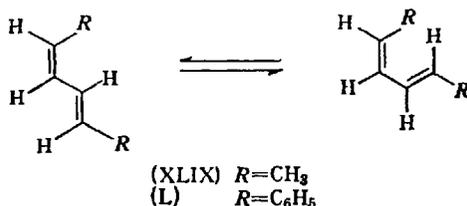
hat. Kann diese Konformation nicht eingenommen werden, z. B. bei einem cyclischen Dien, wie beim  $\Delta$ -Cholestandien (XLVI), so unterbleibt die Reaktion mit dem Dienophil.

<sup>\*</sup>) In der Literatur wird häufig für „s-trans“ die Bezeichnung „transoid“ bzw. für „s-cis“ „cisoid“ verwendet.

K. Alder (3, 5) stellte fest, daß beim 1,4-Dimethyl- und 1,4-Diphenylbutadien die trans-trans-Formen (XLVII) und (XLVIII) unter normalen Bedingungen mit Maleinsäureanhydrid reagieren. Hier kann sich die zur Reaktion notwendige „s-cis-Form“ sehr leicht einstellen, wobei sich die räumlich großen Gruppen nicht gegenseitig hindern.



Anders ist es bei den cis-trans-Isomeren (XLIX) und (L), bei denen die Substituenten durch sterische Hinderung eine s-cis-Konformation erschweren. (XLIX) reagiert nur unter extremen Bedingungen, (L) geht



keine Diels-Alder-Reaktion ein. Auch die in  $\beta, \beta'$ -Stellung befindlichen Substituenten (an C-Atom 2 und 3) können, wenn sie groß genug sind (wie z. B. ditert.-Butyl-Gruppen) (4), die Einstellung der s-cis-Konformation verhindern.

Die Diels-Alder-Addition verlangt also die Einstellung einer bestimmten Konformation, ohne die die Reaktion nicht ablaufen kann. Im Gegensatz dazu stehen alle im folgenden zu beschreibenden Additionen, bei denen nur der Grad der Stereoselektivität durch die Konformation bestimmt wird.

## 4.2. Die sterische Kontrolle der asymmetrischen Induktion (47, 50)

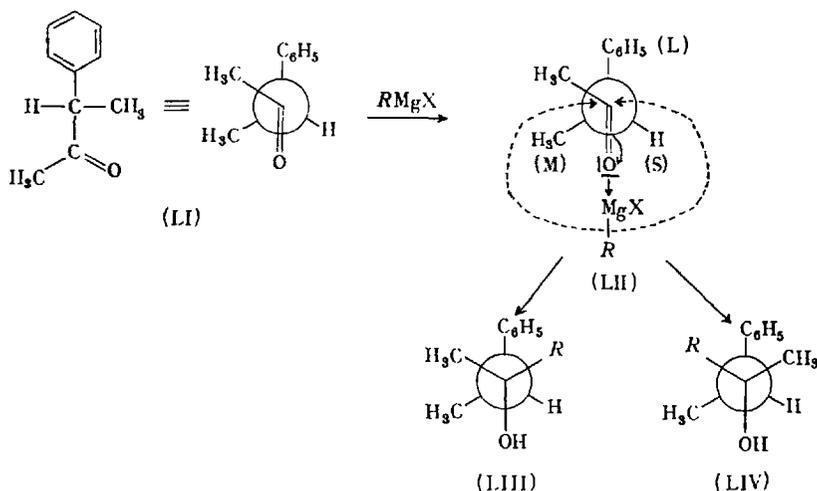
### 4.2.1. Die Cramsche Regel

Die Addition an eine nicht symmetrisch substituierte Carbonylgruppe führt zu einem neuen Asymmetriezentrum. Allgemein sollten diese Additionen unter Racemisierung ablaufen, da die Addition von beiden Seiten

her erfolgen kann. Ist die zur C=O-Gruppe benachbarte Gruppe asymmetrisch, d. h. läuft die Addition in einer asymmetrischen Umgebung ab, so entsteht als Reaktionsprodukt ein Diastereomerenpaar, wobei eine der beiden Formen bevorzugt gebildet wird. Das bestehende Asymmetriezentrum muß in irgendeiner Weise die Bildung des neuen beeinflussen haben.

Dieses Phänomen der asymmetrischen Induktion wurde erstmalig von *A. McKenzie* (90) entdeckt und von verschiedenen Autoren (47, 88, 92, 119) untersucht. Am Beispiel der Reaktion optisch aktiver Ketone mit Grignard-Reagentien untersuchte *D. J. Cram* (47) die Beziehung zwischen der konformativen Richtung der asymmetrischen Induktion und der konformativen Anordnung der Substituenten am asymmetrischen C-Atom.

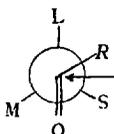
Methyl-(methylbenzyl)-keton (LI) wird durch Grignard-Reagentien zu dem tert. Alkohol (LIII) bzw. (LIV) reduziert. Primär wird die Carbonylgruppe in irgendeiner Form Komplexbildung mit dem Metallatom eingehen, bevor das Kohlenstoffatom nucleophil angegriffen wird. Es ist die Bildung eines räumlich großen Anlagerungskomplexes zu erwarten, wobei diejenige der möglichen Konformationen des benachbarten asymmetrischen C-Atoms am stabilsten sein wird, in der sein größter Substituent (in LII die Phenylgruppe) am weitesten von der komplex gebundenen Carbonylgruppe entfernt ist.



Es stellt sich ein Übergangszustand ein, in dem sich beide großen Gruppen in anti-Konformation zueinander befinden. Der nucleophile Angriff wird bevorzugt von der Seite her erfolgen, auf der sich der kleinste

Substituent befindet. Aus (LI) wird demnach als Hauptprodukt (LIII) entstehen, da hierbei der Angriff von R von der Seite des H-Atoms erfolgt.

Ausgehend von dieser Betrachtungsweise hat *D. J. Cram* an Hand vieler Beispiele die Regel der sterischen Kontrolle der asymmetrischen Induktion für nicht katalysierte Reaktionen aufgestellt (47), die besagt: Der Übergangszustand (LV) bevorzugt diejenige Konformation, in der



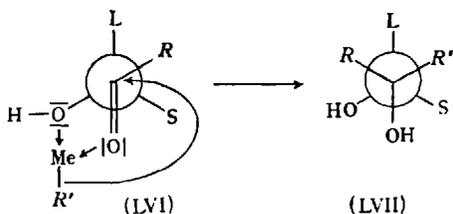
(LV)

die Carbonylgruppe von den beiden kleinsten Substituenten ( $S = \text{small}$  und  $M = \text{medium}$ ) flankiert wird. Der Angriff der nucleophilen Komponente erfolgt von der Seite des kleinsten Substituenten  $S$ . Bevorzugt entsteht also das Diastereomere, das aus einem aktivierten Komplex mit der geringsten sterischen Hinderung entsteht.

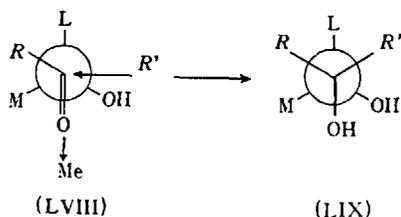
Aus der Betrachtungsweise folgt, daß eine Umkehr der Konfiguration am asymmetrischen C-Atom der Carbonylverbindung auch eine Umkehr des sich neu bildenden Asymmetriezentrums mit sich bringt. In dem angeführten Beispiel würde der Antipode von (LIII) also (LIV) entstehen.

Die Cramsche Regel kann auf folgende Reaktionen angewendet werden: Reduktion von Ketonen mit  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Na/Hg}$  und Alisopropylat (56, 95) und Reaktionen von Grignard-Reagentien mit Ketonen und Aldehyden, sowie die Reduktion von Oximen zu Aminen mit  $\text{Na/Hg}$  (48). Von diesen Reaktionen sind außer der Meerwein-Ponndorf-Reduktion alle irreversibel, und das Verhältnis der Diastereomeren wird kinetisch kontrolliert. Für solche Reaktionen ist die Cramsche Regel in ihrer stereochemischen Aussage streng gültig, sofern nicht Ausnahmen einen anderen Reaktionsmechanismus und damit einen anderen stereochemischen Verlauf nötig machen. Diese Ausnahmen werden vor allem dort beobachtet, wo polare Gruppen wie  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OAc}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$  und  $\text{NHAc}$  am Asymmetriezentrum gebunden sind (50, 83). In diesem Zusammenhang wurde das Verhalten von optisch aktiven  $\alpha$ -Hydroxy- und  $\alpha$ -Amino-ketonen gegenüber Grignard-Reagentien und ihr stereochemischer Verlauf untersucht (50, 117). Von der Annahme ausgehend, daß neben der Carbonyl- auch die polare Gruppe eine Komplexbildung mit dem Metallatom eingeht, wird die Bildung eines starren oder nahezu starren 5-Ringes im Übergangszustand postuliert.

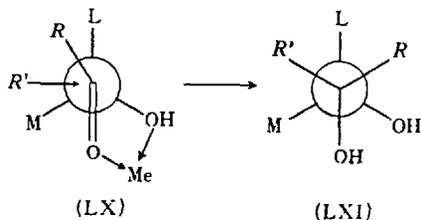
In (LVI) ist die polare Gruppe sterisch der mittleren Gruppe M in der Formel (LV) gleichzusetzen. Das stereochemische Ergebnis steht im Einklang mit der Cram'schen Regel. Anders sollte es sein, wenn die polare Gruppe den kleinsten Substituenten S darstellt. Die beiden Mechanismen ergeben dann das entgegengesetzte Ergebnis.



Um zu entscheiden, ob dem Mechanismus II Gültigkeit zukommt und sich so die Ausnahmen der Cram'schen Regel erklären lassen, mußte, wie gefordert, ein System gefunden werden, in dem die OH-Gruppe dem Substituenten S in (LV) gleichzusetzen ist.



Mechanismus I

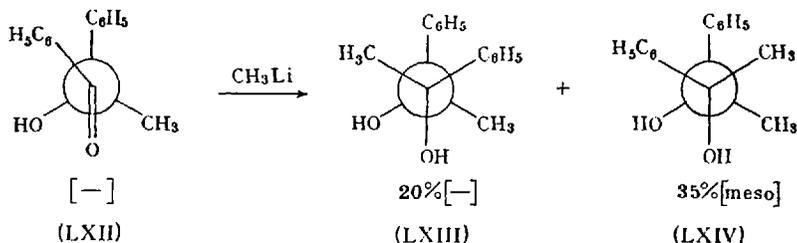


Mechanismus II

Aus dem Raumbedarf folgender Gruppen  $\text{CH}_3 > \text{OTosyl} > \text{OAc} > \text{OH}$  schloß *D. J. Cram*, daß in optisch aktiven Ketonen, die neben einem großen Substituenten L noch  $\text{CH}_3$  und OH am Asymmetriezentrum enthalten, die  $\text{CH}_3$ -Gruppe = M und die OH-Gruppe = S gesetzt werden

kann, wenn Li-organische Verbindungen als reduktive Agentien verwendet werden. Die sich im Übergangszustand bildende LiO-Gruppe sollte kleiner sein als  $\text{CH}_3$ , da dieses größer ist als OTosyl.

Optisch reines (-)-Methylbenzoin (LXII) ergab bei der Reaktion mit Methyl-Li einen Überschuß der meso-Form des 2,3-Diphenyl-butandiols-(2,3) (LXIV) neben dem nach Mechanismus I als Hauptprodukt erwarteten (-)-Antipoden (LXIII).



Bei anderen Ketonen, die gleichfalls die genannten Bedingungen erfüllen, erhielt man analoge Befunde.

Keton	vorzugsweise	Mechanismus I	Mechanismus II
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \pm\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\   \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}}$	±	meso	±
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}}$ <p>(LXII)</p>	±	meso	±
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Li}}$	meso	-	meso
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Li}}$	meso	±	meso

Nach *D. J. Cram (50)* gibt es drei Systeme:

1. Solche, die nach Mechanismus I ablaufen; die Substituenten des Asymmetriezentrums besitzen durchweg unpolaren Charakter. Die Stereoselektivität ist am geringsten, weil sich die Konformation dem Mechanismus anpaßt und nicht umgekehrt.

2. Solche Systeme, deren Stereochemie nur durch den Mechanismus II erklärt werden kann.

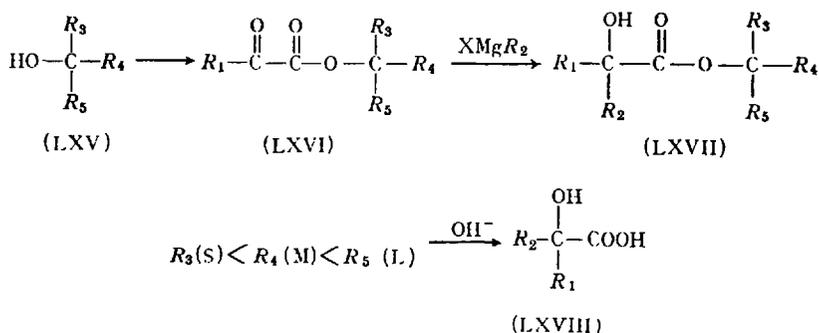
3. Solche Systeme, deren Stereochemie sowohl durch Mechanismus I als auch II erklärt werden kann, das ist der Fall, wenn die polare Gruppe gleich M ist. Hier findet man die höchste Stereospezifität.

#### 4.2.2. Die Atrolactinsäure-Methode (109)

In den bisher besprochenen Fällen lag das bestehende Asymmetriezentrum stets in unmittelbarer Nachbarschaft zum Reaktionszentrum (C=O-Gruppe). In den nunmehr zu besprechenden Fällen liegt das Asymmetriezentrum weiter vom reaktiven Teil der Molekel entfernt. Über derartige Reaktionen wurde schon früh berichtet, ohne daß allerdings gesetzmäßige Zusammenhänge aufgestellt werden konnten (92, 111, 119).

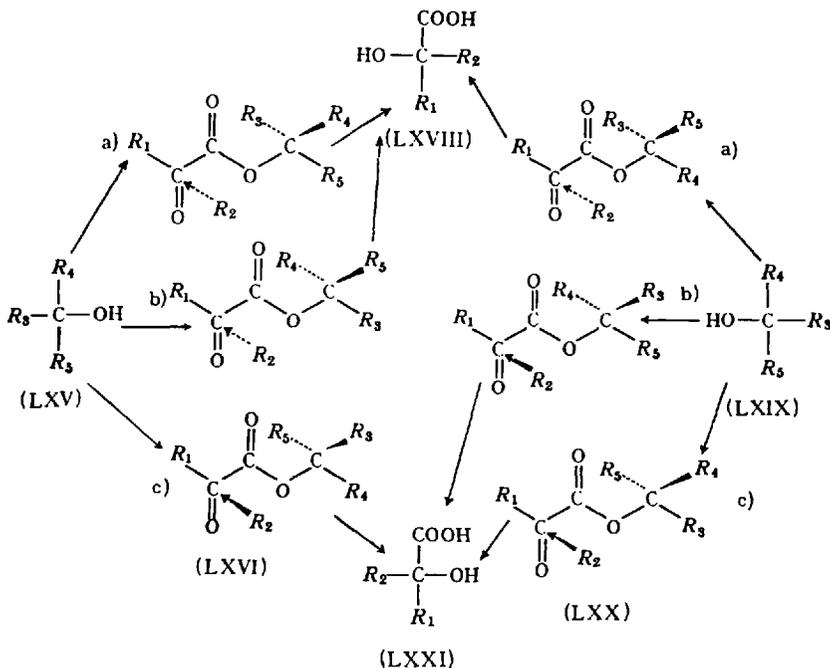
A. *McKenzie* (90, 92) nahm eine asymmetrische Induktion zur Erklärung des stereoselektiven Verlaufes an, andere (65, 78) führten diese experimentellen Befunde auf einen Unterschied der freien Energie der beiden möglichen Übergangszustände zurück, die zu dem (+)- bzw. (-)-Antipoden im Überschuß führen.

Die experimentell bekannten Ergebnisse wurden von V. *Prelog* (105) systematisch untersucht, vor allem die Reaktionen von  $\alpha$ -Ketocarbonsäure-estern (LXVI) optisch aktiver Alkohole (LXV). Diese reagieren mit Grignard-Verbindungen zu  $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäure-estern (LXVII), deren alkalische Verseifung zu partiell optisch aktiven  $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäuren (LXVIII) führt.



Zur Prüfung, ob zwischen der Konfiguration des bestehenden Asymmetriezentrums und der des im Überschuß entstehenden Antipoden eine Beziehung besteht, wurde die vereinfachende Annahme gemacht, daß die Gruppierung  $-C-CO-CO-O-C-$  bei den Molekeln in einer Ebene liegt, wobei sowohl die beiden C=O-Gruppen als auch  $R_1-CO$  und  $-CR_3R_4R_5$  eine anti-Stellung einnehmen, was durch physikalische Messungen be-

stätigt zu sein scheint (42, 86). Von jedem der beiden enantiomeren  $\alpha$ -Ketocarbonsäureestern (LXVI) und (LXX) können drei stabile Konformationen (LXVI a, b, c) und (LXX a, b, c) abgeleitet werden.



Prelog'sches Schema (105)

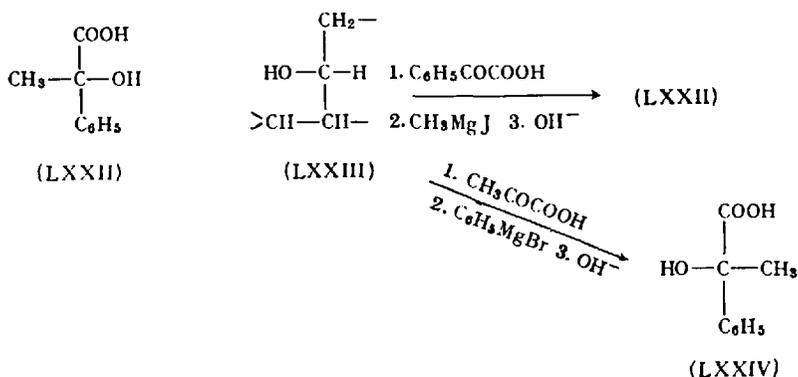
Die Grignard-Verbindung soll von der Seite des Moleküls angreifen, von der die geringste sterische Hinderung zu erwarten ist. Von den Konformationen (LXVI a, b) und (LXX a) wird nach der Hydrolyse des Esters die  $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäure mit der Konfiguration (LXVIII), aus allen übrigen Konformationen der Antipode (LXXI) gebildet. Der neu eintretende Substituent  $R_2$  tritt bevorzugt von der sterisch am wenigsten gehinderten Seite ein.

Sofern der Unterschied des Raumbedarfs von  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  genügend groß ist, sollten die Ester der Alkohole mit der Konfiguration (LXV) die  $\alpha$ -Hydroxysäure mit der Konfiguration (LXVIII) bilden und (LXIX) zu (LXXI) führen. Je deutlicher sich die Substituenten im Raumbedarf unterscheiden, desto größer wird die optische Ausbeute (107, 108). Dabei ist zu beachten, daß der Raumbedarf der Substituenten – ausgedrückt durch  $S$  (= small),  $M$  (= medium) und  $L$  (= large) – nicht unbedingt mit der Sequenz-Regel (34, 35, 35 a) des  $R$ - $S$ -Systems übereinstimmen muß.

Aus diesen Überlegungen ergeben sich folgende Konsequenzen:

1. Bleibt der aktivierende Alkohol der gleiche und werden die Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  vertauscht, so muß sich der Antipode der gleichen  $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäure bilden.

Hierzu das folgende Beispiel, das die Bedeutung dieser Methode klar werden läßt: Die absolute Konfiguration der Atrolactinsäure ist seit langem bekannt (34, 61), sie ist in der Formel (LXXII) vom [R]-(-)-Antipoden in der Fischer-Projektion dargestellt. Sie läßt sich sowohl aus der Phenylglyoxylsäure mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  als auch aus der Brenztraubensäure mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$  herstellen. Setzt man den Phenylglyoxylsäure-ester des [R]-(-)-Menthols mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  um (90, 91), so entsteht die linksdrehende Atrolactinsäure im



Überschuß nach der Hydrolyse des Esters. Dagegen liefert der Brenztraubensäure-ester des [R]-(-)-Menthols bei der Umsetzung mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$  und Hydrolyse einen Überschuß des (+)-Antipoden der Atrolactinsäure.

2. Bei gleichen  $\alpha$ -Ketosäuren und gleichem Grignard-Reagens muß, bei Verwendung verschiedener Alkohole mit gleicher absoluter Konfiguration, immer das gleiche Enantiomere gebildet werden. Jedoch muß die Raumerfüllung der Substituenten des optisch aktiven Alkohols der Sequenz-Regel des R-S-Systems entsprechen.

3. Verschiedene  $\alpha$ -Ketosäuren — verestert mit dem gleichen Alkohol — sollten mit verschiedenen Grignard-Verbindungen diejenigen  $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäuren geben, deren Konfiguration durch das Prelog'sche Schema bestimmt wird.

4. Enthält der optisch aktive Alkohol mehrere Asymmetriezentren, so bestimmt dasjenige die Konfiguration (110) des neuen, an dem die OH-Gruppe sitzt. Die anderen Asymmetriezentren beeinflussen nur die optische Ausbeute.

Aus diesen vier Postulaten folgt die Bedeutung der Prelog'schen Methode für die Bestimmung der absoluten Konfiguration von Alkoholen, sofern diese die geforderten Konstitutionsmerkmale des Substituenten-raumbedarfs besitzen. Ausgehend von einem Phenylglyoxylsäure-ester

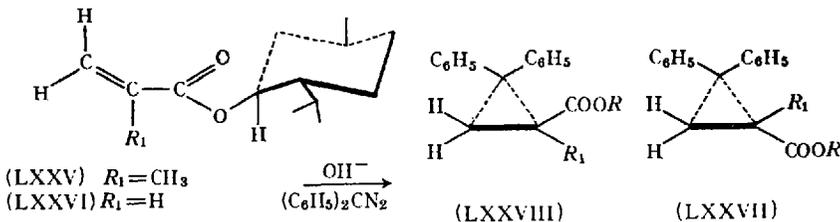
und Umsetzung mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  kann man aus der Drehrichtung der nach der Hydrolyse des Esters entstehenden Atrolactinsäure auf die absolute Konfiguration des Alkohols schließen, weshalb man dieser Bestimmung der absoluten Konfiguration den Namen „Prelogische Atrolactinsäure-Methode“ gegeben hat (18, 19, 54, 93, 106, 109).

#### 4.2.3. Andere Additionsreaktionen

Die beschriebenen stereoselektiven Additionsreaktionen betrafen Carbonylgruppen. Es stellt sich die Frage, ob ähnliche oder gleiche Aussagen, wie sie bei der  $\text{C}=\text{O}$ -Addition gelten, auch bei den Additionen an  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen in asymmetrischer Umgebung aufgestellt werden können.

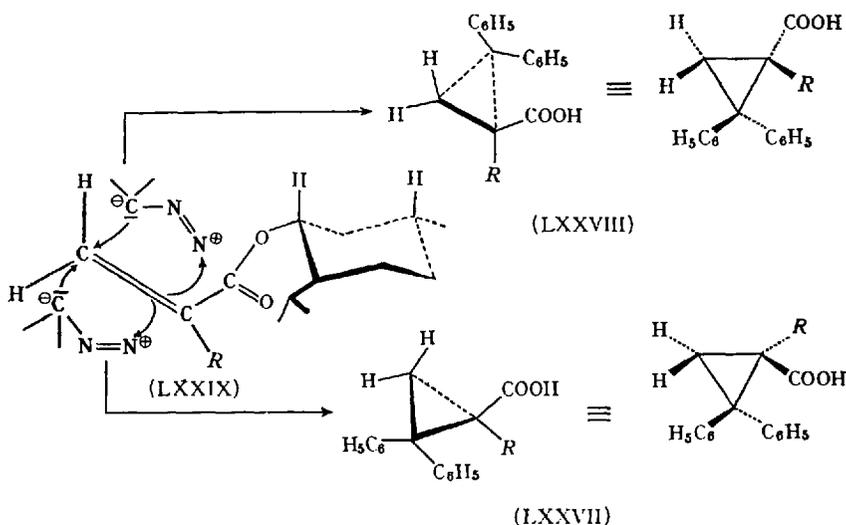
Während es bei der  $\text{C}=\text{O}$ -Addition nicht sinnvoll ist, nach einer cis- oder trans-Addition zu fragen, spielt dies bei der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung eine entscheidende Rolle. Nach dem bisher Ausgeführten sollte man bei einer trans-Addition kaum Stereoselektivität erwarten, zumindest für den Fall, in dem die Konformation des Übergangszustandes sich leicht verändern kann. Wird dagegen die Konformation durch Bildung eines verbrückten Übergangszustandes festgehalten, so wäre eine stereoselektive Addition denkbar (9). Dagegen sollten für die spezifischen cis-Additionen ähnliche Überlegungen gelten, wie sie zur Cram'schen Regel und Prelog'schen Methode führten.

H. M. Walborsky und Mitarbeiter (76) beobachteten einen stereoselektiven Ablauf der Additionsreaktion von Diphenyl-diazomethan an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren, wenn diese mit optisch aktiven Alkoholen verestert sind. Der (-)-Menthylester (LXXXV) und (LXXXVI) wird primär mit dem Diphenyl-diazomethan eine 1,3-dipolare Addition eingehen, die zu einem  $\Delta'$ -Pyrazolin-Derivat führt, dessen Zerfall dann die Cyclopropancarbonsäure-ester (LXXXVII) und (LXXXVIII) ergibt.



Bei (LXXXV) wurde 10%, bei (LXXXVI) 2% optische Ausbeute gefunden. Der stereoselektive Verlauf wurde analog den Prelog'schen Überlegungen auf eine trans-ständige coplanare Anordnung (121) der  $\text{C}=\text{C}$ - und  $\text{C}=\text{O}$ -

Gruppierungen, zu der das Asymmetriezentrum eine gestaffelte Konformation im Übergangszustand einnimmt, zurückgeführt. Zwei Substituenten flankieren die Carbonylgruppe, und der dritte liegt in der Ebene des coplanaren Teils.



Das Diphenyl-diazomethan wird bevorzugt von der Seite addiert, von der es am wenigsten gehindert ist, in dem Übergangszustand (LXXIX) also von hinten, d. h. (LXXVIII) wird im Überschuß gebildet. Beide Reaktionen, 1,3-dipolare Addition und der Zerfall des Pyrazolins, müssen stereoselektiv verlaufen. Analog hat man auch bei der Diels-Alder-Addition einen partiell asymmetrischen Verlauf gefunden, wenn das Dienophil ein Carbonsäure-ester eines optisch aktiven Alkohols ist (87, 122).

Analoge Vorstellungen muß man sich bei der katalytischen Hydrierung optisch aktiver Olefine (6, 7) oder Olefincarbonsäure-ester (2, 82, 87, 96, 102, 110, 120) optisch aktiver Alkohole machen, die ebenfalls stereoselektiv ablaufen. Die cis-Addition wird dadurch gewährleistet, daß die Katalysatoroberfläche mit den  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung und den freien Elektronenpaaren polarer Gruppen in Wechselwirkung tritt (6).

Für den stereoselektiven Verlauf der katalytischen  $H_2$ -Addition wird wiederum die Konformation des Übergangszustandes verantwortlich gemacht (6, 7, 110), wobei die Anlagerung des  $H_2$  von der Seite der geringsten sterischen Hinderung erfolgt. V. Prelog (110) untersuchte am Beispiel der katalytischen Hydrierung von  $\alpha$ -Methylzimtsäureestern (LXXX) optisch aktiver Alkohole, ob sich in Analogie zur Atrolactinsäure-Methode eine Beziehung der absoluten Konfiguration des eingesetzten Alko-



hauptsächlich auf ihre räumliche Ausdehnung ankommen. Bevorzugt wird sich diejenige Konformation einstellen, die thermodynamisch am stabilsten ist, also die eine anti-Stellung der beiden größten Substituenten des zu betrachtenden Modells besitzt.

Insgesamt läßt sich sagen, daß dort, wo man von einer asymmetrischen Induktion bzw. Synthese spricht (80, 94), wohl die Konformation des Übergangszustandes die Ursache für den stereoselektiven Verlauf ist.

## 5. Der konformative Effekt bei den Eliminierungsreaktionen

Im Gegensatz zur Untersuchung von Umlagerungs- und Additionsreaktionen ist es bei der Eliminierung nicht notwendig optisch aktive Verbindungen einzusetzen, da in den entsprechenden Reaktionsprodukten die optische Aktivität verloren geht; es entstehen geometrische Isomere. Um konfigurative und konformative Aussagen bei der Bildung der geometrischen Isomeren zu machen, genügt es, wenn man den Ablauf der Eliminierung unter Verwendung des Racemats einer mesoiden und race-moiden Verbindung untersucht.

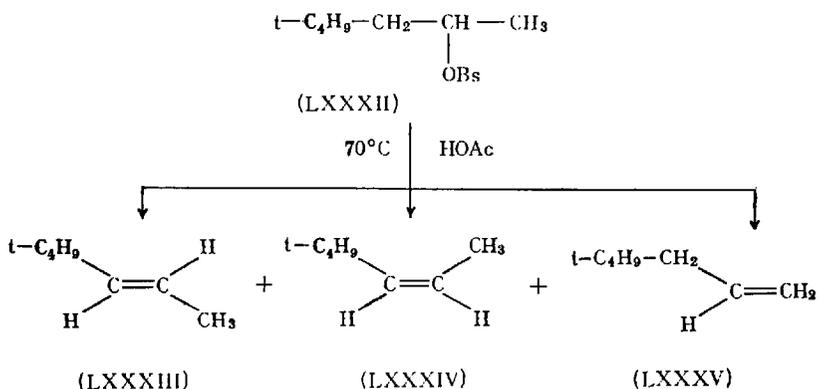
Die in der Literatur oft angewandte Bezeichnung für die Eliminierungsreaktionen als „cis“- und „trans“-Eliminierung ist insofern irreführend, als die Bezeichnung cis und trans zur Charakterisierung von geometrischen Isomeren verwendet wird. Wir werden aus diesem Grund in diesem Abschnitt von syn- und anti-Eliminierung sprechen. Diese Unterscheidung scheint deshalb von Vorteil, weil bei einer „trans“-Eliminierung nicht unbedingt das trans-Olefin entstehen muß. Die Bezeichnung „cis“- und „trans“-Eliminierung könnte also zu Mißverständnissen führen.

### 5.1. Die anti-Eliminierung (58)

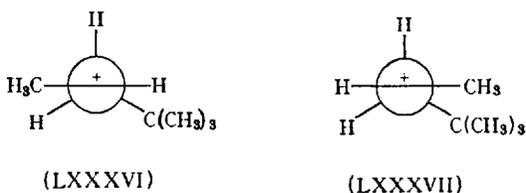
Eliminierungsreaktionen laufen entweder nach einem monomolekularen Mechanismus (E1-Mechanismus) oder nach einem basenkatalysierten, bimolekularen Mechanismus (E2-Mechanismus) ab.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei einer E1-Reaktion ist die primäre Bildung eines Carboniumions, aus dem sich in einem Sekundärschritt durch Abspaltung eines Protons das Olefin bildet. Im allgemeinen verläuft die Abspaltung des Protons so, daß das Olefin mit der größten Anzahl von Alkyl-Substituenten an der Doppelbindung entsteht, d. h. es bildet sich das Olefin, das am stärksten durch Hyperkonjugationseffekte stabilisiert ist (24, 25, 72). Über eine Ausnahme berichtet *H. C. Brown* (26).

Würden bei den Eliminierungsreaktionen nur die Hyperkonjugationseffekte zu beachten sein, so sollte bei der Eliminierung des p-Brombenzolsulfonsäureesters (LXXXII) das cis- und trans-Olefin (LXXXIII) und (LXXXIV) in gleichen Mengen neben dem in geringen Mengen auftretenden Produkt (LXXXV) entstehen. Das Experiment liefert aber 75 % des trans-Olefins (LXXXIII), 24 % des Olefins (LXXXV) und nur spurenmäßig das cis-Olefin (LXXXIV) (29).



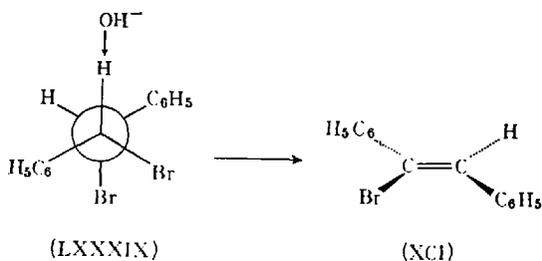
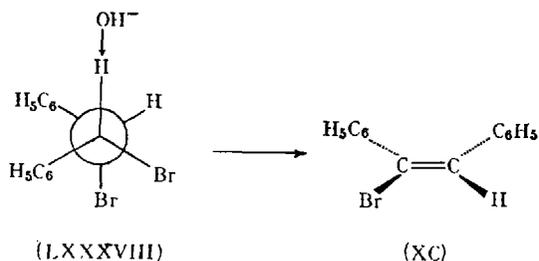
Die Ausbeuten an trans- und cis-Olefin lehren, daß bei der E1-Eliminierung auch sterische Effekte zu berücksichtigen sind. Es muß sich eine Konformation des Carboniumions einstellen, bei der die beiden großen Substituenten weit auseinander stehen. Für das Carboniumion lassen sich die beiden Konformationen (LXXXVI) und (LXXXVII) angeben.



Aus (LXXXVI) und (LXXXVII) geht hervor, daß die Konformation (LXXXVI), bei der die Substituenten  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  weit voneinander stehen, gegenüber (LXXXVII) begünstigt ist. Aus der Konformation (LXXXVI) entsteht unter Abspaltung eines Protons das trans-Olefin (LXXXIII). Das Ergebnis kommt einer anti-Eliminierung gleich.

Bei den E2-Reaktionen (66a) wird der konformative Effekt noch deutlicher. Aus den konformativ beweglichen Stilbendibromiden

(LXXXVIII) und (LXXXIX) entsteht unter Dehydrobromierung aus der meso-Form (LXXXVIII) stereoselektiv das cis-Olefin (XC) und aus der racemischen Form (LXXXIX) das trans-Olefin (XCI) (103).

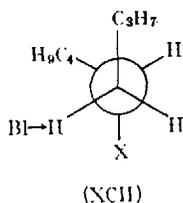


Eine Erklärung hierfür ist nur möglich, wenn man im Übergangszustand eine anti-Konformation der austretenden Substituenten annimmt, d.h. alle an der Reaktion beteiligten Atome stehen in einer Ebene. Die Bezeichnung anti-Eliminierung bezieht sich also auf die anti-Konformation der austretenden Substituenten. Eine Erklärung, warum sich bei den E2-Reaktionen im Übergangszustand die anti-Konformation einstellt, ist bisher nicht gegeben worden. Die anti-Konformation kann nicht auf elektrostatische Abstoßung zwischen der angreifenden Base und dem austretenden nucleophilen Substituenten zurückzuführen sein, da auch Oniumsalze unter anti-Eliminierung reagieren, obgleich der austretende Substituent eine positive Partialladung trägt.

Da die beiden diastereomeren Verbindungen (LXXXVIII) und (LXXXIX) zu verschiedenen cis-trans-Isomeren führen, ist zu erwarten, daß auch die Reaktionsgeschwindigkeiten verschieden sind. Tatsächlich fand man, daß die zum trans-Olefin führende Verbindung sehr viel schneller reagiert als die, die das cis-Olefin liefert. Da dieser Unterschied nicht auf einem Stabilitätsunterschied der Ausgangsverbindung beruht (7), muß man annehmen, daß der zum trans-Olefin führende Übergangszustand sehr viel stabiler ist als der zum cis-Olefin führende. Der Übergangszustand, der zum cis-Olefin führt, hat gegenüber dem zum trans-Olefin

führenden die größere Gruppenthäufung. Man spricht allgemein von einem syn-Effekt der Übergangszustände („cis-Effekt“) (52, 53, 84), da die beiden größten Substituenten in syn-Stellung stehen. Der konformative Effekt ist demnach nicht nur maßgebend für die Konfiguration und Ausbeute der entstehenden Olefine, sondern er beeinflusst auch die Geschwindigkeit, mit der die Produkte gebildet werden.

*J. Závada* und *J. Sicher* (129, 130) berichten über eine Ausnahme vom normalen Verlauf einer Eliminierungsreaktion. Sie fanden eine Eliminierung, die basenkatalysiert ist und kinetisch einem Gesetz 2. Ordnung gehorcht, jedoch im Gegensatz zur normalen anti-Eliminierung als syn-Eliminierung verläuft. Es handelt sich dabei um Onium-Verbindungen des Typs  $C_3H_7-CH_2-CHX-C_4H_9$ , wobei  $X = N^+(CH_3)_3$  oder  $S^+(CH_3)_2$  ist. Für derartige Verbindungen haben *C. K. Ingold* und Mitarbeiter (17) auf Grund theoretischer Überlegungen geschlossen, daß sie nicht nach einem synchronen E2-Mechanismus ablaufen, sondern die Spaltung der C-H-Bindung durch die Base erfolgt etwas früher als der Austritt der Gruppe X (E1cb-Mechanismus). Der Übergangszustand dieser syn-Eliminierung wird nach *J. Závada* und *J. Sicher* (129, 130) durch die Formel (XCII) dargestellt.



Da die sehr sperrige Onium-Gruppe X hier sterisch am wenigsten behindert ist gegenüber allen anderen Konformationen, die ausnahmslos zu trans-Olefinen führen würden, ist es wahrscheinlich, daß die Eliminierung über (XCII) abläuft.

Da die Ausbeute an cis-Isomeren ansteigt, wenn man von tert. Butylat/tert. Butanol zu Äthylat/Äthanol bzw. Methylat/Methanol als Base/Lösungsmittel übergeht, ist für Onium-Salze ein E1cb-Mechanismus in Methanol bzw. Äthanol gegenüber einem synchronen E2-Mechanismus mehr begünstigt als im tert. Butanol.

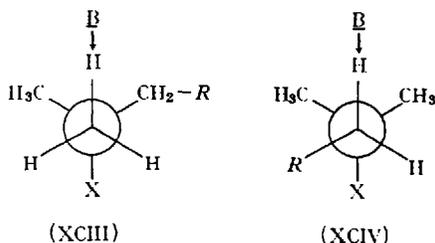
Über syn- und anti-Eliminierungen an Kohlenstoffringen mit verschiedener Ringgröße wird in neueren Arbeiten von *J. Sicher* und Mitarbeitern (115a, 130a) berichtet.

Durch einen konformativen Effekt werden heute auch die schon lange bei E2-Reaktionen bekannten empirischen Regeln von *Hofmann* (68) und *Saytzeff* (112) erklärt. Beide Regeln machen Aussagen über die Orien-

tierung der Eliminierung. Nach der Hofmannschen Regel soll bei der Eliminierung von Oniumsalsen das Olefin überwiegen, das die *kleinere* Zahl von Alkylgruppen an der Doppelbindung trägt, während nach der Saytzeff-Regel bei der Eliminierung von Alkylhalogeniden das Olefin überwiegt, das die *größte* Zahl von Alkylgruppen besitzt.

Zur Deutung der Eliminierung nach *Saytzeff* kann man ebenso wie bei den E1-Reaktionen die Hyperkonjugationseffekte heranziehen. Die Eliminierung nach *Hofmann* wurde früher so gedeutet, daß durch die Acidität des austretenden Protons die Orientierung der Eliminierung gesteuert wird (55, 77). Eine angreifende Base sollte also leichter Methyl- als Methylen-Wasserstoffe abspalten (66b).

*H. C. Brown* (28, 32) konnte experimentell zeigen, daß die Orientierung einer E2-Reaktion durch einen konformativen Effekt gesteuert wird, d. h. daß sich im Übergangszustand eine Konformation einstellt, die die Raumbeanspruchung der Substituenten (27), der austretenden Gruppe und der angreifenden Base berücksichtigt. Erhöht man zum Beispiel den Platzbedarf der angreifenden Base (30, 31), indem man von einem Äthylat zu einem tert. Butylat übergeht, so kann sich auch die Ausbeute der verschiedenen Olefine ändern. Allgemein zeigt sich, daß es einen Übergang von der Saytzeff- zur Hofmann-Eliminierung und umgekehrt gibt. Die Gründe für diesen Übergang werden klar, wenn man sich die Übergangszustände der verschieden orientierten E2-Reaktionen ansieht. Wie oben für den stereoselektiven Verlauf von E2-Reaktionen gezeigt wurde, stellt sich immer eine anti-Konformation im Übergangszustand ein. Betrachten wir unter dieser Voraussetzung zum Beispiel eine Verbindung vom Typ  $R-CH_2-C(CH_3)_2X$ , so wird der Übergangszustand für die Hofmann-Eliminierung durch (XCIII), der für die Saytzeff-Eliminierung durch (XCIV) wiedergegeben.



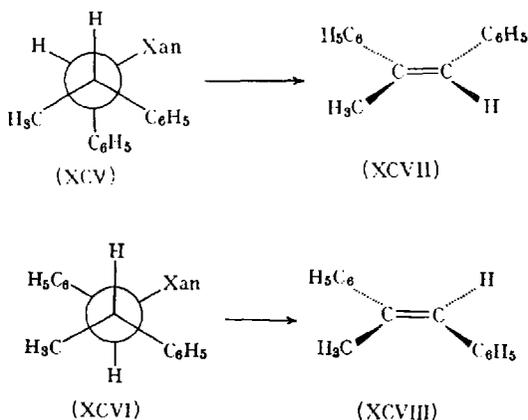
Die Konformationsformel (XCIV) zeigt, daß sich  $-R$  und  $-X$  gegenseitig behindern, wenn es sich um große Substituenten handelt. Dadurch wird der Übergangszustand (XCIII) gegenüber (XCIV) begünstigt, was zur Hofmann-Eliminierung führt. Wenn die angreifende Base  $B$  sperrig ist,

so wird sie in (XCIV) stärker behindert als in (XCIII,) da sich R hier weiter vom Reaktionszentrum entfernt befindet und sich außerdem in eine günstige Lage drehen kann. Auch dies führt zur Bevorzugung der Hofmann-Eliminierung (66c). Alle diese theoretischen Aussagen wurden experimentell bestätigt. Es ist hieraus eindeutig zu erkennen, daß der konformative Effekt die Orientierung bei E2-Reaktionen beeinflusst.

## 5.2. Die syn-Eliminierung

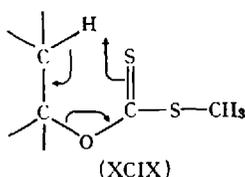
Eine große Zahl von Verbindungen erfährt bei der Pyrolyse eine Eliminierung. Von diesen Verbindungen sind drei Typen von besonderem Interesse, nämlich die Carbonsäureester, die Xanthogenate und die Aminoxyde. Ihre Eliminierungsreaktionen verlaufen monomolekular, denn für sie gilt ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Außerdem zeigen sie eine negative Aktivierungsentropie (72, 98, 99). Dies läßt darauf schließen, daß diese Reaktionen über cyclische Übergangszustände verlaufen.

Wenn also die pyrolytischen Eliminierungen über cyclische Übergangszustände führen, so sollte eine syn-Eliminierung stattfinden, was durch stereochemische Untersuchungen eindeutig nachzuweisen ist. Aus diesem Grund hat *D. J. Cram* (45) die diastereomeren Verbindungen (XCV) und (XCVI) einer Pyrolyse unterworfen. Er fand, daß die racemoide (threo-)Form (XCV) das cis-Olefin (XCVII) liefert, während die mesoide (erythro-)Form (XCVI) das trans-Olefin (XCVIII) ergibt.



Das stereochemische Ergebnis dieser Eliminierung ist mit einem Übergangszustand der Form (XCIX) zu vereinbaren. Dieser Übergangszustand erklärt eindeutig die syn-Eliminierung.

Diese Eliminierungen verlaufen jedoch nicht stereospezifisch, es treten unterschiedliche Mengen des trans-Isomeren auf, die nicht nach diesem Mechanismus erklärt werden können. Um das Auftreten des trans-Isomeren zu erklären, muß man annehmen, daß in dem Übergangszustand (XCIX) nicht alle Bindungen gleichzeitig gespalten werden, sondern die C—O-Bindung vor der C—H-Bindung aufgeht, also kurzzeitig ein



Ionen- oder Radikalpaar vorliegt. In diesem Zustand kann eine Rotation um die Molekülachse auftreten, wobei ein ursprünglich trans-ständiges  $\beta$ -H-Atom in eine Stellung kommt, wo es vom Xanthogenat-Rest abgespalten werden kann (66d). Da dieser Reaktionsweg eine höhere Aktivierungsenergie erfordert als die syn-Eliminierung über den Übergangszustand (XCIX) sollte die Ausbeute an trans-Isomeren mit steigender Temperatur zunehmen und bei genügend tiefer Temperatur verschwinden. Diese theoretischen Überlegungen werden durch das Experiment bestätigt (46, 49).

## 6. Literatur

1. *Abd Elhafez, F. A., and D. J. Cram*: Studies in stereochemistry, XVII. The course of the solvolytic substitution-reactions in the 1,2-diphenyl-1-propyl system. *J. Amer. chem. Soc.* 75, 339 (1953).
2. *Akabori, S., T. Ihenaka, and K. Matsumoto*: Asymmetric synthesis of amino acids. *Proc. Japan Acad.* 27, 7 (1951); *C. A.* 47, 3795 (1953).
3. *Alder, K., u. M. Schuhmacher*: Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen (XXXII. Mitt.). *Trans,trans-* und *trans,cis-1-Phenyl-4-methyl-butadien*. *Liebigs Ann. Chem.* 571, 122 (1951).
4. — u. *W. Vogt*: Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen (XXXIII. Mitt.). *Trans,trans-* und *trans,cis-1,4-Dimethyl-butadien*. *Liebigs Ann. Chem.* 571, 137 (1951).
5. — Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen (XXXV. Mitt.). Die allgemeine sterische Formel. *Liebigs Ann. Chem.* 571, 157 (1951).
6. *Arcus, C. L., and D. G. Smyth*: Olefinic additions with asymmetric reactants. Part. III. The resolution and addition reactions of 3-ethylhept-3-en-2-ol. A partial asymmetric synthesis effected by hydrogenation. *J. chem. Soc. [London]* 1955, 34.

7. — *L. A. Cort, T. J. Howard, and Le Ba Loc*: Olefinic additions with asymmetric reactants. Part V. The asymmetric hydrogenation of (–)-3-methyl-4-phenyl-but-3-en-2-ol and of (+)- $\alpha$ -pinene. *J. chem. Soc. [London]* 1960, 1195.
8. *Aston, J. G., G. Szasz, H. W. Wooley, and F. G. Brickwedde*: Thermodynamic properties of gaseous 1,3-butadiene and the normal butenes above 25°C. Equilibria in the system 1,3-butadiene. *J. chem. Phys.* 14, 67 (1946).
9. *Balfe, M. P., J. Kenyon, and D. Y. Waddan*: Some reactions of optically active 1-phenylpent-1-en-3-ol and 1-phenylpent-2-en-1-ol. *J. chem. Soc. [London]* 1954, 1366.
10. *Bayton, D. H. R.*: The conformation of the steroid nucleus. *Experientia [Basel]* 6, 316 (1950).
11. — and *E. Miller*: Stereochemistry of the cholesterol dibromides. *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1066 (1950).
12. — *A. J. Head, and R. J. Williams*: Stereospecificity in thermal elimination reactions. Part III. The pyrolysis of (–)-menthyl benzoate. *J. chem. Soc. [London]* 1953, 1715.
13. — Some recent progress in conformational analysis. *Experientia [Basel] Suppl. II*, 121 (1955).
14. — and *R. C. Cookson*: The principles of conformational analysis. *Quart. Reviews* 10, 44 (1956).
15. — Some recent progress in conformational analysis. In „Theoretical Organic Chemistry“ Kékulé Symposium 1958, Butterworth, London 1959, S. 127.
16. *Bastiansen, O., and O. Hassel*: Structure of so-called cis-Dekalin. *Nature* 157, 765 (1946).
17. *Banthorpe, D. V., E. D. Hughes, and C. K. Ingold*: Mechanism of elimination reactions. Part XX. The Inessentiality of steric strain in bimolecular olefin elimination. *J. chem. Soc. [London]* 1960, 4054.
18. *Berson, J. A., and M. A. Greenbaum*: Asymmetric induction studies with optically active biphenyls. V. On the unreliability of absolute configurational assignments based on hydride reductions of phenylglyoxylates. *J. Amer. chem. Soc.* 81, 6456 (1959).
19. *Birch, A. J., J. W. Clark-Lewis, and A. V. Robertson*: The relative and absolute configurations of catechins and epi-catechins. *J. chem. Soc. [London]* 1957, 3586.
20. *Bokadia, M. M., B. R. Brown, D. Cobern, A. Roberts, and G. A. Somerfield*: Polymerisation of flavans. Part VI. Reduction of flavanoids and chalcones with lithium aluminium hydride in the presence of aluminium chloride. *J. chem. Soc. [London]* 1962, 1658.
21. — — and *G. A. Somerfield*: The relative configuration of catechin and epicatechin: Reduction of (+)-epicatechin-tetramethylether. *Proc. chem. Soc. [London]* 1960, 280.
22. *Bradacs, K., u. L. Kahovec*: Studien zum Raman-Effekt. *Mitt.* 121. Butadien, homogen und in Lösung. *Z. phys. Chem. B Abt.* 48, 63 (1941).
23. *Brown, B. R., and G. A. Somerfield*: The relative configuration of catechin and epicatechin. *Proc. chem. Soc. [London]* 1958, 236.
24. *Brown, H. C., and R. S. Fletcher*: Chemical effects of steric strains. II. The effect of structure on olefin formation in the hydrolysis of tertiary aliphatic chlorides. *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1223 (1950).

25. — and *H. L. Berneis*: Steric strains as a factor in the solvolytic reactions of neopentyl dimethyl- and dincopentyl methylcarbinyl chlorides. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 10 (1953).
26. — and *I. Moritani*: Steric effects in elimination reactions. I. Directive effects in unimolecular eliminations; a case of Hofmann rule elimination in an E-1 reaction. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3607 (1955).
27. — — and *M. Nakagawa*: Steric effects in elimination reactions. VI. The effect of the steric requirements of the alkyl group on the direction of bimolecular elimination. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2190 (1956).
28. — and *O. H. Wheeler*: Steric effects in elimination reactions. IX. The effect of the steric requirements of the leaving group on the direction of bimolecular elimination in 2-pentyl derivatives. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2199 (1956).
29. — and *Y. Okamoto*: Steric effects in elimination reactions. IV. The question of rearrangements as a factor in the extent and direction of unimolecular elimination. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3619 (1955).
30. — *I. Moritani*, and *Y. Okamoto*: Steric effects in elimination reactions. VII. The effect of the steric requirements of alkoxide bases on the direction of bimolecular elimination. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2193 (1956).
31. — and *M. Nakagawa*: Steric effects in elimination reactions. VIII. The effect of the steric requirements of pyridine bases on the direction of the elimination reaction. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2197 (1956).
32. — and *I. Moritani*: Steric effects in elimination reactions. X. Steric strains as a factor in controlling the direction of bimolecular eliminations. The Hofmann rule as a manifestation of steric strain. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2203 (1956).
33. — *K. J. Morgan*, and *F. J. Chloupek*: Structural effects in solvolytic reactions. I. The role of equilibrating cations in carbonium ion chemistry. Nature of the intermediates involved in the solvolysis of symmetrically substituted  $\beta$ -phenylethyl derivatives. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2137 (1965).
34. *Cahn, R. S.*, and *C. K. Ingold*: Specification of configuration about tetravalent asymmetric atoms. *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 612.
35. — — and *V. Prelog*: The specification of asymmetric configuration in organic chemistry. *Experientia [Basel]* **12**, 81 (1956).
- 35a. — — — Spezifikation der molekularen Chiralität. *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).
36. *Clark-Lewis, J. W.*: The relative configuration of catechin and epicatechin: 1,2-rearrangement in the reduction of the diastereoisomers to the same enantiomorph of a propan-1-ol. *Proc. chem. Soc. [London]* **1959**, 388.
37. — Flavan derivatives. Part II. The relative configurations of catechin and epicatechin: 1,2-rearrangement in the reduction of the diastereoisomers to the same enantiomorph of a propan-1-ol. *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 2433.
38. — *L. M. Jackman*, and *T. M. Spotswood*: Nuclear magnetic resonance spectra, stereochemistry, and conformation of flavan derivatives. *Austr. J. Chem.* **17**, 632 (1964).
39. — and *G. C. Ramsay*: Flavan derivatives. XIII. The formation of 1,3-diarylpropan-2-ols and 2,3-diarylpropan-1-ols from flavan-3-ols. *Austr. J. Chem.* **18**, 389 (1965).

40. *Collins, C. J., B. M. Benjamin u. M. H. Lietzke*: Molekulare Umlagerungen, XXII. Modelle für offene Carboniumionen-Mechanismen: Reaktionen von 1,2,2-Triphenyl-äthyl- und 3-Phenyl-2-butyl-Derivaten. *Liebigs Ann. Chem.* 687, 150 (1965).
41. *Cookson, R. C.*: The stereochemistry of alkaloids. *Chem. and Ind.* 1953, 337.
42. *Coulson, C. A.*: Bond fixation in compounds containing the carbonyl group. *Trans. Faraday Soc.* 42, 106 (1946).
43. *Craig, D.*: The Diels-Alder reactions of the piperylene isomers with maleic anhydride and fumaric acid. *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1678 (1950).
- 43a. — *J. J. Shipman, and R. B. Fowler*: The rate of reaction of maleic anhydride with 1,3 dienes as related to diene conformation. *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2885 (1961).
44. *Cram, D. J.*: Studies in stereochemistry. I. The stereospecific Wagner-Meerwein rearrangement of the isomers of 3-phenyl-2-butanol. *J. Amer. chem. Soc.* 71, 3863 (1949).
45. — Studies in stereochemistry. IV. The Chugaev reaction in the determination of configuration of certain alcohols. *J. Amer. chem. Soc.* 71, 3883 (1949).
46. — Studies in stereochemistry. VI. The mechanisms of the E-1 and hydrogen migration reactions in the 3-phenyl-2-butanol system. *J. Amer. chem. Soc.* 74, 2137 (1952).
47. — and *F. A. Abd Elhafez*: Studies in stereochemistry. X. The rule of „Steric Control of Asymmetric Induction“ in the syntheses of acyclic systems. *J. Amer. chem. Soc.* 74, 5828 (1952).
48. — and *J. D. Knight*: Studies in stereochemistry. XI. The preparation and complete resolution of the 3,4-dimethyl-4-phenyl-3-hexanol system. *J. Amer. chem. Soc.* 74, 5835 (1952).
49. — and *J. E. McCarty*: Studies in stereochemistry. XXIV. The preparation and determination of configuration of the isomers of 2-amino-3-phenylbutane, and the steric course of the amine oxide pyrolysis reaction in this system. *J. Amer. chem. Soc.* 76, 5740 (1954).
50. — and *K. P. Kopecky*: Studies in stereochemistry. XXX. Models for steric control of asymmetric induction. *J. Amer. chem. Soc.* 81, 2748 (1959).
51. — Phenonium ions as discrete intermediates in certain Wagner-Meerwein rearrangements. *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3767 (1964).
52. — Studies in stereochemistry. VII. Molecular rearrangements during lithium aluminium hydride reductions in the 3-phenyl-2-butanol series. *J. Amer. chem. Soc.* 74, 2149 (1952).
53. — *F. D. Greene, and C. H. Depuy*: Studies in stereochemistry. XXV. Eclipsing effects in the E-2 reaction. *J. Amer. chem. Soc.* 78, 790 (1956).
54. *Dauben, W. G., D. F. Dickel, O. Jeger u. V. Prelog*: Untersuchungen über asymmetrische Synthesen. III. Über die Anwendung der asymmetrischen Synthese zur Konfigurationsbestimmung bei Triterpenen und Steroiden. *Helv. chim. Acta* 36, 325 (1953).
55. *Dhar, M. L., E. D. Hughes, C. K. Ingold, A. M. M. Mandour, G. A. Maw, and L. I. Woolfe*: Mechanism of elimination reactions. Part XVI. Constitutional influences in elimination. A general discussion. *J. chem. Soc. [London]* 1948, 2093.
56. *Doering, W. von E., and R. W. Young*: Partially asymmetric Meerwein-Ponndorf-Verley reductions. *J. Amer. chem. Soc.* 72, 631 (1950).

57. *Elieil, E. L.*: Stereochemistry of carbon compounds. McGraw-Hill Book Company, Inc. 1962, New York, S. 331.
58. *Frankland, P. F.*: Some stereochemical problems. *J. chem. Soc. [London]* 1912, 654.
59. *Freudenberg, K., G. Carrara u. E. Cohn*: Eine Umlagerungsreaktion des Catechins. *Liebigs Ann. Chem.* 446, 87 (1926).
60. — Intramolekulare Umlagerungen optisch aktiver Systeme. Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften 1927. 10. Abhandlung.
61. — *J. Todd u. R. Seidler*: Die Konfiguration des tertiären Kohlenstoffatoms. Atrolactinsäure, Mandelsäure und verwandte Verbindungen. *Liebigs Ann. Chem.* 507, 199 (1933).
62. — Catechins and related substances. *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.* 27, 153 (1956).
63. — u. *K. Weinges*: Catechine, andere Hydroxyflavane und Hydroxyflavene; in „Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe“ hrsg. L. Zechmeister, Springer-Verlag Wien. XVI, 1 (1958).
64. — — Catechins and flavonoid tannins in „The Chemistry of Flavonoid Compounds“ hrsg. T. A. Geisman, Pergamon Press 1962, 197.
65. *Glazer, J., and E. E. Turner*: The Mutarotation of laevo menthyl benzoylformate in alcoholic solutions. *J. chem. Soc. [London]* 1949 Suppl., 169.
66. *Gould, E. S.*: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1964. a) S. 568, b) S. 572, c) S. 576, d) S. 599.
- 66e. *Gresser, J., A. Rajbenbach, and M. Szwarc*: Relation between methyl affinities and conformation of the conjugated dienes. *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5820 (1960).
67. *Hardegger, E., H. Gempeler u. A. Züst*: Die absolute Konfiguration des (+)-Catechins. *Helv. chim. Acta* 40, 1819 (1957).
68. *Hofmann, A. W.*: Beiträge zur Kenntnis der flüchtigen organischen Basen. X. *Liebigs Ann. Chem.* 79, 11 (1851).
69. *Hofmann, R.*: Extended Hückel-Theory. IV. Carbonium Ions. *J. chem. Phys.* 40, 2480 (1964).
70. *Hückel, W.*: Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme. I. Die Stereoisomerie des Dekahydronaphthalins und seiner Derivate. *Liebigs Ann. Chem.* 441, 1 (1925).
71. — u. *H. J. Kern*: Änderung des Molekülbaus bei chemischen Reaktionen, XVI. (Solvolyse von Toluolsulfonsäureestern, XXI). Isofenchol. *Liebigs Ann. Chem.* 687, 40 (1965).
72. *Hughes, E. D., C. K. Ingold, and V. J. Shiner jr.*: Mechanism of elimination reactions. Part XVII. The comparative unimportance of steric strain in unimolecular olefin elimination. *J. chem. Soc. [London]* 1953, 3827.
73. *Huisgen, R., E. Rauenbusch, G. Seidel u. I. Wimmer*: Mittlere Ringe, XIX. Kinetik der Solvolyse der 1,2-Benzo-cyclononyl-(4)-tosylate; ein Beitrag zur Beteiligung des  $\beta$ -ständigen Phenyls an der Ionisation. *Liebigs Ann. Chem.* 671, 41 (1964).
74. — u. *G. Seidl*: Solvolysen des 1,2-Benzo-cyclooctenyl-(3)-methyltosylats. Umlagerung des 1,2-Benzo-cyclononyl-4-carbonium-ions. *Tetrahedron [London]* 20, 231 (1964).
75. — — u. *I. Wimmer*: Kinetik der Solvolyse der 1,2-Benzo-cyclononyl-3-methyltosylate. *Tetrahedron [London]* 20, 623 (1964).

76. *Impastato, F. J., L. Barash, and H. M. Walborsky*: Partial asymmetric synthesis in the addition of diphenyldiazomethane to olefins. *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1514 (1959).
77. *Ingold, C. K.*: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. G. Bell and Sons, London 1953, S. 429–434.
78. *Jamison, M. M., and E. E. Turner*: The mutarotation of ethyl alcoholic solutions of 1-menthyl benzoylformate. *J. chem. Soc. [London]* **1947**, 538.
79. *Janot, M. M., R. Goutarel, A. Le Hir, M. Amin et V. Prelog*: Stéréochimie de la pseudo-yohimbine, de la yohimbine et de la corynanthine. *Bull. Soc. chim. France* **1952**, 1085.
80. *Klabunowski, J.E., I.*: *Asymmetrische Synthese*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963, S. 8 ff.
81. *Korolev, A. u. V. Mur*: New examples of asymmetric synthesis. *Doklady Akad. Nauk. SSSR* **59**, 251 (1948); *C. A.* **42**, 6776 (1948).
82. *Lipkin, D., and T. D. Stewart*: The preparation and asymmetric reduction of  $\beta$ -methylcinnamic acid. *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 3295 (1939).
83. *Lutz, R. E., J. A. Freek, and R. S. Murphey*: Secondary and tertiary amino ketones and alcohols derived from desoxybenzoin and 1,2-diphenylethanol. Ring-chain tautomerism of the  $\alpha$ -( $\beta$ -hydroxyethyl-amino)-ketones. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2015 (1948).
84. — *D. F. Hinkley, and R. H. Jordan*: The stereoisomeric dibromides and  $\alpha$ -bromo derivatives of benzalacetophenone and the mechanism of dehydrohalogenation. *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4647 (1951).
85. *Lwowski, W.*: Nachbargruppeneffekte in der organischen Chemie. *Angew. Chem.* **70**, 483 (1958).
86. *LuValle, J. E., and V. Schomaker*: The molecular structures of glyoxal and dimethylglyoxal by the electron diffraction method. *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 3520 (1939).
87. *Maeda, G.*: Asymmetric synthesis of tyrosine. *J. chem. Soc. Japan* **77**, 1011 (1956); *C. A.* **53**, 5147 (1959).
- 87a. *Mannschreck, A.*: Protonenresonanz-Untersuchungen zur inneren Rotation II: Zur Trennung rotationsisomerer Amide der Mesitylencarbonsäure. *Tetrahedron Letters* **1965**, 1341.
88. *Marckwald, W.*: Über asymmetrische Synthese. *Chem. Ber.* **37**, 349 (1904).
89. *Martin, J. G., and R. K. Hill*: Stereochemistry of the Diels-Alder reaction. *Chem. Reviews* **61**, 537 (1961).
90. *McKenzie, A.*: CXXVII. — Studies in asymmetric synthesis. I. Reduction of menthyl benzoylformate. II. Action of magnesium alkyl haloids on menthyl benzoylformate. *J. chem. Soc. [London]* **85**, 1249 (1904).
91. — XLI. — Studies in asymmetric synthesis. The application of Grignard's Reaction for asymmetric syntheses. *J. chem. Soc. [London]* **89**, 365 (1906).
92. — Asymmetrische Synthesen. *Ergebn. Enzymforschung* **5**, 49 (1936).
93. *Mislow, K., V. Prelog u. H. Scherrer*: Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von (–)-Dinaphto-2',1':1,2;1'',2'':3,4-cycloheptadienol-(6), eines atropisomeren Enantiomeren, durch asymmetrische Atrolactinsäure-Synthese. *Helv. chim. Acta* **41**, 1410 (1958).
94. *Mitsui, S.*: Asymmetric synthesis. *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* **21**, 182 (1963); *C. A.* **59**, 6213 (1963).

95. Müller, H. K., u. G. Rieck: Stereospezifische Reduktionen von Acyl-derivaten des p-Nitro- $\alpha$ -amino-propio-phenons. Partielle asymmetrische Synthesen von Ephedrinkörpern unter dem Einfluß von Seitenketten- und Kernsubstituenten. (VI. Mitt.). Liebigs Ann. Chem. 639, 89 (1961).
96. Nakamura, Y.: III. Formation of optically active amins by the reduction of oximes in the presence of optically active organic acids. J. chem. Soc. Japan 61, 1051 (1940); C. A. 37, 377 (1943).
97. Newman, M. S.: A notation for the study of certain stereochemical problems. J. chem. Education 32, 344 (1955).
98. O'Connor, G. L., and H. R. Nace: Chemical and kinetic studies on the Chugaev reaction. J. Amer. chem. Soc. 74, 5454 (1952).
99. — Further studies on the Chugaev reaction and related reactions. J. Amer. chem. Soc. 75, 2118 (1953).
100. Olah, G. A., and C. U. Pittman jr.: Carbonium ions. XVI. Observation of bridged phenonium ions. J. Amer. chem. Soc. 87, 3509 (1965).
101. Parr, R. G., and R. S. Mulliken: LCAO self-consistent field calculation of the  $\pi$ -electron energy levels of cis- and trans-butadiene. J. chem. Phys. 18, 1338 (1950).
102. Pedrazzoli, A.: Partielle asymmetrische Synthese von Derivaten des p-substituierten Phenylalanins. Helv. chim. Acta 40, 80 (1957).
103. Pfeiffer, P.: Beitrag zur Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, speziell der ungesättigten Systeme. Z. phys. Chem. 48, 40 (1904).
104. Polansky, O. E.: Zur Stereochemie konjugierter Systeme. 1. Mitt. Eindeutige Benennung von Konstellationen konjugierter Systeme. Monatshefte Chem. 91, 888 (1960).
105. Prelog, V.: Untersuchungen über asymmetrische Synthesen. I. — Über den sterischen Verlauf der Reaktion von  $\alpha$ -Ketosäure-estern optisch aktiver Alkohole mit Grignard'schen Verbindungen. Helv. chim. Acta 36, 308 (1953).
106. — u. G. Tsatsas: Untersuchungen über asymmetrische Synthesen. IV. — Über die Konfiguration am Kohlenstoffatom 20 des Steroid-Gerüsts. Helv. chim. Acta 36, 1178 (1953).
107. — O. Ceder u. M. Wilhelm: Untersuchungen über asymmetrische Synthesen. VII. — Über optisch aktive Hilfsalkohole für die asymmetrische Synthese von  $\alpha$ -Oxysäuren aus  $\alpha$ -Ketosäure-estern und Grignard'schen Verbindungen. Helv. chim. Acta 38, 303 (1955).
108. — E. Philbin, E. Watanabe u. M. Wilhelm: Untersuchungen über asymmetrische Synthesen. VIII. — Optisch aktive Hilfsalkohole mit einem asymmetrischen Kohlenstoff-Atom. Helv. chim. Acta 39, 1086 (1956).
109. — Influence stérique dans la synthèse asymétrique. Bull. Soc. chim. France 1956, 987.
110. — u. H. Scherrer: Untersuchungen über asymmetrische Synthesen (10. Mitt.). Über den sterischen Verlauf asymmetrischer Hydrierungen von  $\beta$ -Methyl-zimtsäure-estern optisch aktiver Alkohole mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Helv. chim. Acta 42, 2227 (1959).
111. Ritchie, P. D.: Recent views on asymmetric synthesis and related processes. Advances in Enzymology 7, 65 (1947).
112. Saytzeff, A.: 12. Zur Kenntnis der Reihenfolge der Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoff-Elemente in organischen Verbindungen. Liebigs Ann. Chem. 179, 296 (1875).

113. *Schomaker, V., and L. Pauling*: The electron diffraction investigation of the structure of benzene, pyridine, pyrazine, butadiene-1,3, cyclopentadiene, furan, pyrrole, and thiophene. *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 1769 (1939).
114. *Seidl, G., R. Huisgen u. J. H. M. Hill*: Umsetzungen der 1,2-Benzocyclohexyl-3-methylamin mit salpetriger Säure. *Tetrahedron* [London] **20**, 633 (1964).
115. — Mittlere Ringe. XXII. — Die Reaktionen der 1,2-Benzocyclohexyl-(4)-amine mit salpetriger Säure. *Chem. Ber.* **97**, 249 (1964).
- 115a. *Sicher, J., J. Závada, and J. Krupicka*: Cycloalkene formation from onium compounds and amine oxides. V. Variation of rate with ring size as criterion of elimination mechanism. *Tetrahedron Letters* **1966**, 1619.
116. *Smith, W. B., and J. L. Massingill*: Two chemical determinations of the population of conformations in 1,3-butadiene. *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4301 (1961).
117. *Stochev, J. H., P. Sidisunthorn, B. M. Benjamin, and C. J. Collins*: The effect of changing reagent upon stereoselectivity. *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3913 (1960).
118. *Streitwieser, A. jr.*: Solvolytic displacement reactions at saturated carbon atoms. *Chem. Reviews* **56**, 675 (1956).
119. *Turner, E. E., and M. M. Harris*: Asymmetric transformation and asymmetric induction. *Quart. Reviews* **1**, 299 (1947).
120. *Vavon, M. G. et B. Jakubowicz*: Synthèses asymétriques par le noir de platine. *Bull. Soc. chim. France* **53**, 1111 (1933).
121. *Walborsky, H. M., L. Barash, A. E. Young, and F. J. Impastato*: Cyclopropanes IX. The relative and absolute configurations of 1-substituted 2,2-diphenyl-cyclopropanecarboxylic acids. *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2517 (1961).
122. — and *T. C. Davis*: Partial asymmetric synthesis in the Diels-Alder reaction. *Tetrahedron* [London] **19**, 2333 (1963).
123. *Weinges, K.*: The neighbouring group effect in the conversion of tetramethyl-(+)-catechin into 2-chlorotetramethyl-(—)-isocatechin. *Proc. chem. Soc.* [London] **1964**, 138.
124. — u. *E. Paulus*: Die absolute Konfiguration des Tetramethyl-(—)-isocatechyl-chlorids. *Liebigs Ann. Chem.* **681**, 154 (1965).
125. — *F. Toribio u. E. Paulus*: Die Konformation als Ursache stereoselektiver Reaktionen. *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 127 (1965).
126. — u. *W. Kaltenhäuser*: unveröffentlicht.
127. — u. *F. Nader*: unveröffentlicht.
128. *Winstein, S.*: Neighbouring groups in displacements and rearrangements. *Bull. Soc. chim. France* **78**, C 55 (1951).
129. *Závada, J., and J. Sicher*: Preferred formation of the cis-olefin in bimolecular elimination. *Proc. chem. Soc.* [London] **1963**, 96.
130. — Stereochemical studies. XXXII. The preferred formation of cis-olefin in bimolecular onium salt eliminations. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **30**, 438 (1965).
- 130a. — *M. Svoboda and J. Sicher*: Mechanistic dichotomy in cycloalkene formation: Simultaneous operation of anti- and syn-mechanisms in bimolecular elimination. *Tetrahedron Letters* **1966**, 1627.
131. *Züst, A., F. Lohse u. E. Hardegger*: Die absolute Konfiguration des (—)-Epicatechins. *Helv. chim. Acta* **43**, 1274 (1960).

(Eingegangen am 19. Oktober 1965)

# Taktizität und Reaktivität, di- und tri-taktische Polymere

Priv.-Doz. Dr. L. Dulog

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

## Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung . . . . .	427
1. Geschichtliches und Allgemeines . . . . .	427
2. Definitionen . . . . .	429
B. Di- und tritaktische Polymere. . . . .	438
I. Polymere mit verschiedenartigen Stereoisomeriezentren . . . . .	438
1. Ditaktische Polymere . . . . .	438
2. Tritaktische Polymere . . . . .	444
II. Polymere mit gleichartigen Stereoisomeriezentren . . . . .	446
1. Polymerisation offenkettiger Monomere . . . . .	446
2. Polymerisation cyclischer Monomere . . . . .	454
a) Ungesättigte Ringe . . . . .	454
b) Gesättigte Ringe . . . . .	462
C. Taktizität und Reaktivität . . . . .	465
I. Solvolysereaktionen . . . . .	466
II. Oxydationsreaktionen . . . . .	469
III. Komplexbildung . . . . .	471
Literatur . . . . .	473

## A. Einleitung

### 1. Geschichtliches und Allgemeines

Die Stereochemie von makromolekularen Stoffen ist in den vergangenen 10 Jahren intensiv bearbeitet worden, nachdem *Natta* (45) die Möglichkeit stereospezifischer Polymerisationen entdeckt hatte. Wegen der besonderen physikalischen Eigenschaften der stereoregulären makromolekularen Stoffe haben einige synthetische stereoreguläre Polymere technische Bedeutung erlangt (32).

Der Versuch der Deutung physikalischer Eigenschaften von Polymeren durch ihren stereochemischen Aufbau reicht bis in die Anfänge der makromolekularen Chemie zurück. *Staudinger* (92) erkannte bereits, daß in synthetischen Polymeren aus Vinyl- und Acryl-Verbindungen jedes zweite Kohlenstoffatom der Polymerkette vier verschiedene Liganden trägt, und er erklärte das Fehlen einer Kristallinität bei bestimmten Vinylpolymeren (Polystyrol, Polyvinylacetat) durch eine irreguläre

Folge der zwei enantiomorphen Konfigurationen der asymmetrischen Kohlenstoffatome in den Polymermolekülen; dadurch soll eine große Zahl von Diastereomeren möglich sein, die eine Kristallisation der Polymeren verhindert. *H. Mark* (7) beobachtete später an Polystyrol-Fractionen, die bei verschiedenen Temperaturen polymerisiert wurden, etwas unterschiedliche physikalische Eigenschaften, und *Huggins* (34) deutete diese Unterschiede als bevorzugte Bildung einer Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome. Diese Deutung trifft nach *Schildknecht* (82) auch für die Polymeren aus Isobutylvinyläther und Methylvinyläther zu. (Die richtige Struktur dieser Polyvinyläther klärte erst später *Natta* (45) auf.)

Der Stereoregularität von Polymeren wurde lange keine Aufmerksamkeit geschenkt. Erst nach der Entdeckung der metallorganischen Mischkatalysatoren durch *K. Ziegler* (108) und mit der Entdeckung der stereospezifischen Polymerisation durch *Natta* (45) begann die stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der Stereochemie makromolekularer Stoffe (49). Übersichten über die stereospezifische Polymerisation gaben *Natta* (46–49), *Bier* (6), *Stille* (93), *Natta* und *Pasquon* (67), *Gaylord* und *Mark* (26), *Hopff* und *Eliás* (33), *Cooper* (11), *Bawn* und *Mellich* (5), *Kern* und *Braun* (37) und *Hatz* (29). Die Untersuchung der Polymeren mit der Wasserstoff-Kernresonanz-Methode wurde von *Bovey* und *Tiers* (7) zusammenfassend beschrieben. *Schulz* und *Kaiser* (86) sowie *Pino* (80) behandeln die Bildung optisch aktiver hochmolekularer Stoffe.

Unter den stereoregulären Polymeren verdienen diejenigen ein besonderes Interesse, die eine mehrfache Stereoregularität aufweisen. Der Aufbau der mehrfach stereoregulären Polymeren ergab auch weitere Aufschlüsse über den stereospezifischen Ablauf der Bildungsreaktion. Die Zahl der synthetisierten mehrfach stereoregulären Polymeren rechtfertigt eine zusammenfassende Darstellung. Die *Synthese* und die *Eigenschaften* solcher Polymerer werden hier besprochen und in Tabellen angegeben.

Ein anderes Gebiet der Chemie stereoregulärer Polymerer, das zunehmend an Interesse gewinnt, beschäftigt sich mit Umsetzungen an solchen Polymeren. Von stereoregulären Polymeren sind *Umsetzungen* beschrieben worden, die durch die Stereoregularität in auffallender Weise beeinflusst werden. Die vorliegenden Untersuchungen werden zusammenfassend dargestellt.

Zum besseren Verständnis seien vorab die Definitionen der stereoregulären Polymeren dargelegt.

## 2. Definitionen

Bei hochmolekularen Stoffen kennt man dieselben Isomerien wie bei niedermolekularen Verbindungen. Für die Fragen, die in diesem Artikel behandelt werden, stellt die Stereoisomerie der Polymeren im Vordergrund. Die Voraussetzung für stereoisomer einheitliche Makromoleküle ist ein einheitlicher struktur-isomerer Aufbau. Die Strukturisomerie ist bei Polymeren in einer Abweichung von der vorherrschend auftretenden Kopf-Schwanz-Anordnung der Grundbausteine zu sehen, also in einer Kopf-Kopf-(bzw. Schwanz-Schwanz)Anordnung von Grundbausteinen. Bei Polymeren aus konjugierten Dienen ist dazu noch eine weitere Art der Strukturisomerie möglich, nämlich eine Anordnung der Grundbausteine in 1,2-Stellung, in 1,4-Stellung und bei asymmetrisch substituierten Dienen auch in 3,4-Stellung.

Die im folgenden behandelten Definitionen entsprechen dem Nomenklaturbericht der Kommission für Makromoleküle der IUPAC (35); dabei werden Idealstrukturen ohne chemische Unregelmäßigkeiten und ohne Berücksichtigung der Kettenenden betrachtet.

Die Stereoisomerie von Makromolekülen kennt als Zentren der sterischen Isomerie (Stereoisomerie-Zentren) Doppelbindungen, asymmetrische Kettenatome (vgl. weiter unten die Ausführungen über asymmetrische Kettenatome) und Ringe entsprechender Art.

Die sterische Ordnung der Hauptkette eines Makromoleküls nennt man Taktizität.

Der Grundbaustein eines Polymeren, der auf Grund der chemischen Konstitution und nicht der sterischen Isomerie definiert ist, kann ein oder mehrere Stereoisomerie-Zentren in der Kette enthalten.

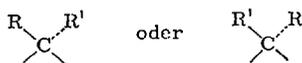
Ein *taktisches* Polymeres besitzt pro Grundbaustein mindestens ein Stereoisomerie-Zentrum in der Hauptkette. Besitzt ein Polymeres eine geordnete Struktur hinsichtlich zweier oder dreier Stereoisomerie-Zentren pro Grundbaustein in der Hauptkette, so spricht man von *di-* bzw. *tritaktischen* Ordnungen.

Ein *ataktisches* Polymeres hat keine Ordnung bezüglich der Konfiguration aller Stereoisomerie-Zentren in der Hauptkette.

Wenn sich zwischen Kettenatomen Doppelbindungen befinden, dann können diese cis- oder trans-Struktur besitzen. Bei linearen Homopolymeren sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden: alle Doppelbindungen liegen in cis-Struktur oder in trans-Struktur vor (wie bei Naturkautschuk bzw. Balata). Man spricht von cis- bzw. trans-taktischen Polymeren.

Stereoisomerie tritt auch immer dann auf, wenn an ein Kettenatom zwei verschiedenartige Atome oder Gruppen (R,R') tetraedrisch ge-

bunden sind. Dabei wird weiter vorausgesetzt, daß die beiden Teile der Polymerhauptkette, die außerdem noch an das betrachtete Kettenatom gebunden sind, strukturell nicht gleichwertig sind.



Gleiche Isomeriemöglichkeiten gibt es auch bei entsprechenden Strukturen in Seitenketten. Die hier gegebenen Definitionen beziehen sich nur auf die Stereoisomerie in den Hauptketten. Ferner bleiben Unterschiede in der *Konformation*, die sich durch bloße Drehung um Einfachbindungen ineinander überführen lassen, unberücksichtigt. Zur anschaulicheren Beschreibung der Stereoisomerien eignen sich mitunter einige Konformationen der Makromoleküle besonders gut. Wenn diese Konformationen zuweilen zur bildlichen Darstellung verwendet werden, so soll damit nicht gesagt sein, daß diese Konformationen auch im realen Molekül die bevorzugten sind.

Enthält der Grundbaustein eines Polymeren ein Atom mit zwei verschiedenen seitenständigen Liganden tetraedrisch um ein Kohlenstoffatom (oder andere Atome, z. B. Si), so braucht dieses Kohlenstoffatom nicht asymmetrisch zu sein. Typisch asymmetrisch kann dieses Kohlenstoffatom nur dann sein, wenn es nahe an den Kettenenden steht; nur in diesem Fall sind die konstitutionellen Verschiedenheiten der Liganden so geartet, daß sie Asymmetrie hervorrufen. Bei sehr hochmolekularen Polymeren wird der Einfluß der Endgruppen auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Makromoleküle bekanntlich vernachlässigbar klein. Lineare Makromoleküle mit idealem Bau und unendlicher Kettenlänge enthalten keine asymmetrischen Kohlenstoffatome, da die beiden anhängenden Kettenteile als äquivalent angesehen werden müssen.

Bei einem endlichen Makromolekül, bei dem alle Kettenatome, die zwei verschiedene seitenständige Substituenten tragen, hat nach der Definition der absoluten Konfiguration nach *Cahn, Ingold* und *Prelog* (9) die eine Hälfte der asymmetrischen Kohlenstoffatome *S*-Konfiguration, die andere Hälfte *R*-Konfiguration; dabei sind Unterschiede der Endgruppen außer Betracht gelassen bzw. nicht vorhanden.

Um die Schwierigkeiten in der Bezeichnung der Kettenatome mit zwei verschiedenen seitenständigen Liganden auszuräumen, schlagen *Farina, Peraldo* und *Natta* (21) die allgemeine Bezeichnung „*diasterisch*“ (zur Diasteromerie befähigt) für solche Kettenatome vor. Diese Kettenatome mit zwei verschiedenen seitenständigen Liganden sind im Grunde nicht asymmetrisch, sie stellen aber Diasteromerie-Zentren dar. Die Umkeh-

rung der Substituentenanordnung an einigen solcher Kettenatome führt nämlich zu einem anderen Diastereomeren, das zur ursprünglichen Verbindung nicht enantiomorph ist. Diasterisch soll ein Atom dann heißen, wenn beim Austausch zweier seiner Substituenten das Molekül, dem das fragliche Atom angehört, in ein Diastereomeres, d. h. ein nicht enantiomorphes übergeht. Ein solches Atom gehört entweder zu einem Ring oder zu einer unendlich langen Kette. Ein Beispiel aus der niedermolekularen Chemie dafür ist



Zur Beschreibung der verschiedenen taktischen (stereoisomeren) Makromoleküle mit tertiären oder quartären Kohlenstoffatomen in der Kette, d. h. diasterischen Kettenatomen, haben *Natta* und *Danusso* (57) Definitionen vorgeschlagen, die von der asymmetrischen Struktur der Grundbausteine ausgehen; vgl. auch (38).

*Isotaktisch* heißen Polymere, wenn aufeinanderfolgende Grundbausteine dieselbe Konfiguration besitzen, oder anders ausgedrückt: *isotaktische* Polymere bestehen aus Grundbausteinen, die in der Hauptkette ein Kohlenstoffatom mit zwei verschiedenen seitenständigen Substituenten besitzen, wobei die Substituenten so angeordnet sind, daß jedes dieser Kettenatome mit allen seinen Substituenten in gleicher sterischer Anordnung vorliegt. In der Fischer-Projektion liegen gleichartige Substituenten in aufeinanderfolgenden Grundbausteinen stets auf derselben Seite der Geraden, welche die Hauptkette darstellt.

Für eine bildliche Darstellung ist neben der erwähnten Fischer-Projektion (vgl. (2)) auch eine von *Natta* (45) eingeführte Schreibweise in Gebrauch; dabei ist die Polymer-Hauptkette zickzackförmig und planar in der Zeichenebene zu denken, wobei die Substituenten der Kettenatome oberhalb und unterhalb der Zeichenebene zu liegen kommen.

Bei Grundbausteinen mit einer ungeraden Anzahl von Atomen, z. B. Polyalkylenoxiden, kann die von *Natta* (45) eingeführte Darstellung leicht zu Mißverständnissen führen, weil bei gleich konfigurierten Grundbausteinen die Substituenten der diasterischen Kohlenstoffatome auf verschiedene Seiten der zickzackförmig und eben angeordneten Molekülkette zu stehen kommen. Die Unterschiede in der Darstellung nach *Natta* und *Fischer* rühren daher, daß bei der Fischer-Projektion die Kohlenstoff-Hauptkette nicht in der Zickzack-Form angeordnet ist, sondern so, daß die Bindungen eines jeden Kohlenstoffatoms zu den benachbarten Kohlenstoffatomen der vertikal geschriebenen Hauptkette stets hinter der Zeichenebene liegen, die seitlichen Substituenten oberhalb der Zeichenebene (19).

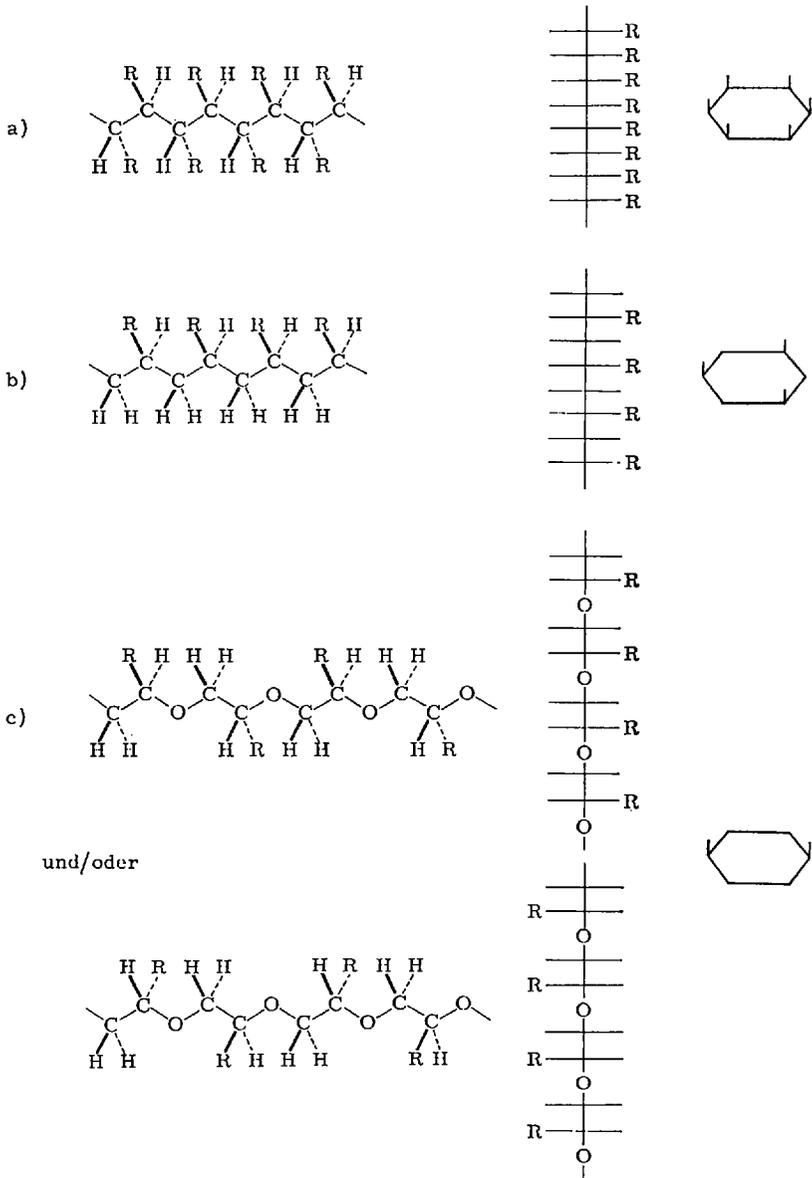


Abb. 1. Isotaktische Polymere mit verschiedener Anzahl von Atomen im Grundbaustein und niedermolekulare cyclische Modelle

- a) Grundbaustein  $-\text{CHR}-$     b) Grundbaustein  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$   
 c) Grundbaustein  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}-$

Nach *Farina, Peraldo* und *Natta* (21) können als Modelle für taktische Polymere niedermolekulare cyclische Verbindungen betrachtet werden. Eine cyclische Verbindung wird dabei als Modell einer unendlich langen Kette angesehen. In den Abbildungen, die den Definitionen beigelegt sind, sind entsprechende niedermolekulare Modelle mit angegeben. In Abb. 1 sind für isotaktische Polymere mit einem, zwei und drei Atomen in dem Grundbaustein beide Darstellungen wiedergegeben. In den Fischer-Projektionen und den niedermolekularen Modellen sind die H-Atome nicht mit eingezeichnet.

*Syndiotaktisch* heißen Polymere, wenn jeweils aufeinanderfolgende Grundbausteine entgegengesetzte Konfiguration besitzen, oder anders ausgedrückt: *syndiotaktische* Polymere bestehen aus Grundbausteinen, die in der Hauptkette ein Kohlenstoffatom mit zwei verschiedenen seitenständigen Substituenten besitzen, wobei die Substituenten so angeordnet sind, daß jedes dieser Kettenatome in aufeinanderfolgenden Grundbausteinen stets entgegengesetzte Konfigurationen aufweist.

In der Fischer-Projektion liegen gleichartige Substituenten in aufeinanderfolgenden Grundbausteinen auf entgegengesetzten Seiten der Geraden, welche die Hauptkette darstellt (s. Abb. 2).

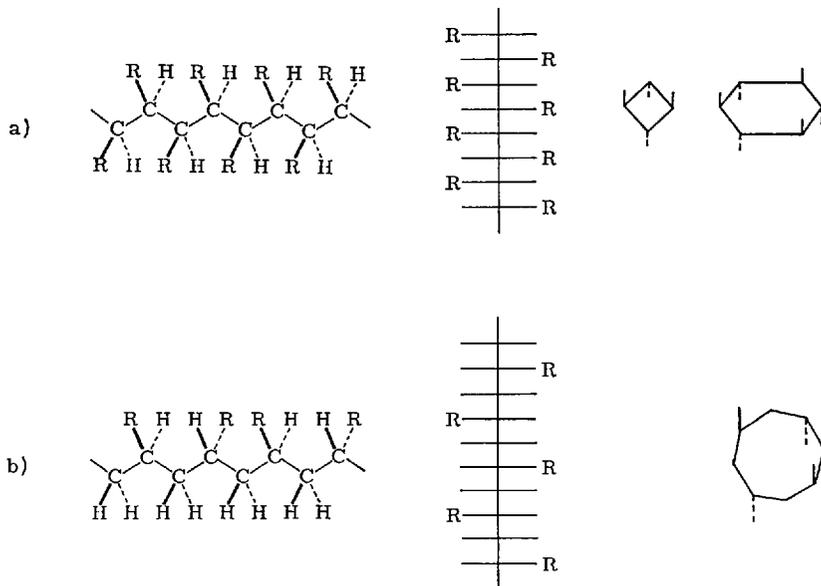


Abb. 2. Syndiotaktische Polymere mit verschiedener Anzahl von Atomen im Grundbaustein und niedermolekulare cyclische Modelle

a) Grundbaustein  $-\text{CHR}-$       b) Grundbaustein  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$

Enthält der Grundbaustein eines Polymeren in der Hauptkette zwei Kohlenstoffatome, von denen jedes zwei verschiedene seitenständige Substituenten trägt, so sind *di-taktische* Anordnungen möglich. Es gibt zwei isotaktische und zwei syndiotaktische Anordnungen.

Zur Festlegung der sterischen Beziehungen der beiden Substituenten zueinander in einem Grundbaustein werden die Bezeichnungen *threo* bzw. *erythro* verwendet (62–64), wie auch bei niedermolekularen organischen Verbindungen. In einer *erythro*-Form sind die Konfigurationen der beiden Stereoisomericzentren zueinander gleich. In einer *threo*-Form sind die Konfigurationen der beiden Stereoisomericzentren zueinander entgegengesetzt, s. Abb. 3.

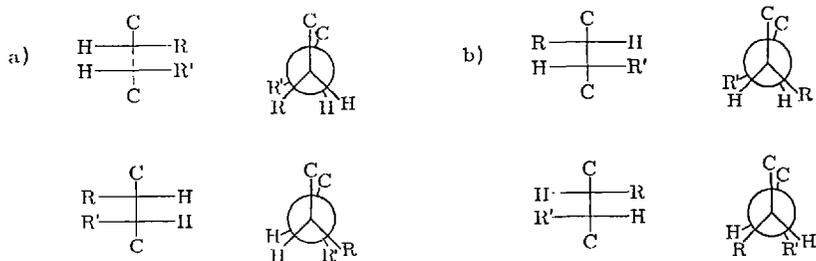


Abb. 3. Darstellung der a) *erythro*- und b) *threo*-Konfiguration von zwei Substituenten R und R' in der Fischer- und Newman-Projektion; C bedeuten die benachbarten Kohlenstoffatome der Polymerkette

*Di-isotaktische* Polymere enthalten in aufeinanderfolgenden Grundbausteinen die zwei verschiedenen seitenständigen Substituenten an den beiden Kohlenstoffatomen in einer solchen sterischen Anordnung, daß für Kettenatome einer jeden Art eine isotaktische Anordnung besteht, s. Abb. 4.

*Erythro-di-isotaktische* Polymere haben in jedem Grundbaustein für die beiden Stereoisomeriezentren gleiche Konfiguration und aufeinanderfolgende Grundbausteine sind isotaktisch angeordnet. (In der Zickzack-Konformation stehen alle Substituenten der einen Art (R) auf einer Seite der Ebene der Kettenatome, alle Substituenten der anderen Art (R') auf der anderen Seite. In der Fischer-Projektion stehen alle Substituenten (R und R') auf einer Seite der Geraden, welche die Hauptkette darstellt; s. Abb. 4a.)

*Threo-di-isotaktische* Polymere haben in jedem Grundbaustein für die beiden Stereoisomeriezentren entgegengesetzte Konfiguration und aufeinanderfolgende Grundbausteine sind isotaktisch angeordnet. In der Zickzack-Konformation stehen beide Arten von Substituenten (R und

Taktizität und Reaktivität, di- und tri-taktische Polymere

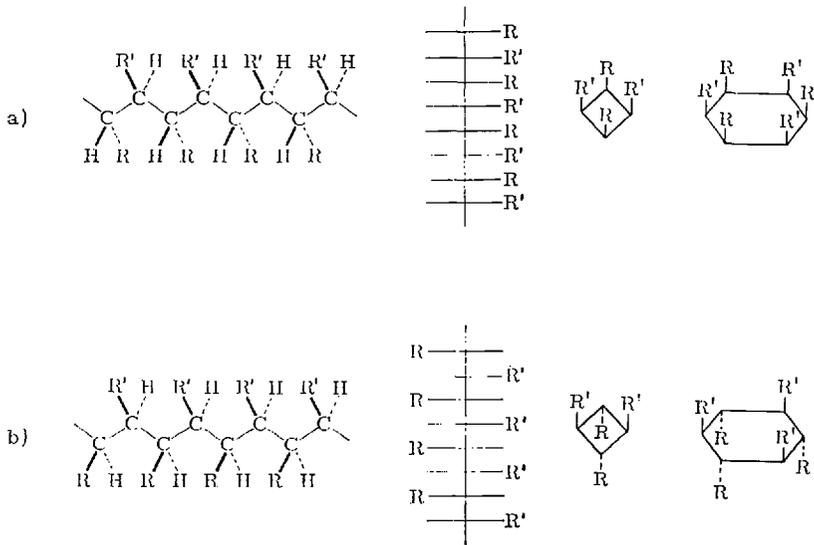


Abb. 4. Di-isotaktische Polymere mit dem Grundbaustein  $-\text{CHR}-\text{CHR}'-$  und niedermolekulare cyclische Modelle

a) erythro-di-isotaktisches Polymeres    b) threo-di-isotaktisches Polymeres

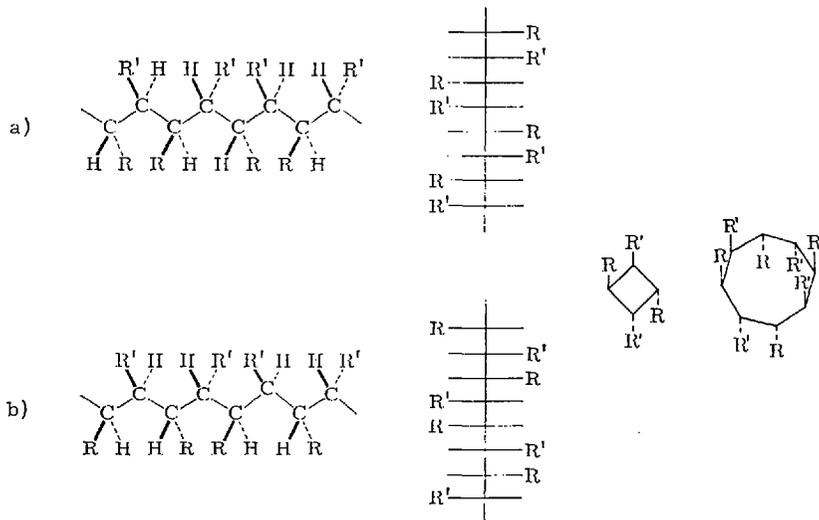


Abb. 5. Di-syndiotaktische Polymere mit dem Grundbaustein  $-\text{CHR}-\text{CHR}'-$  und niedermolekulare cyclische Modelle

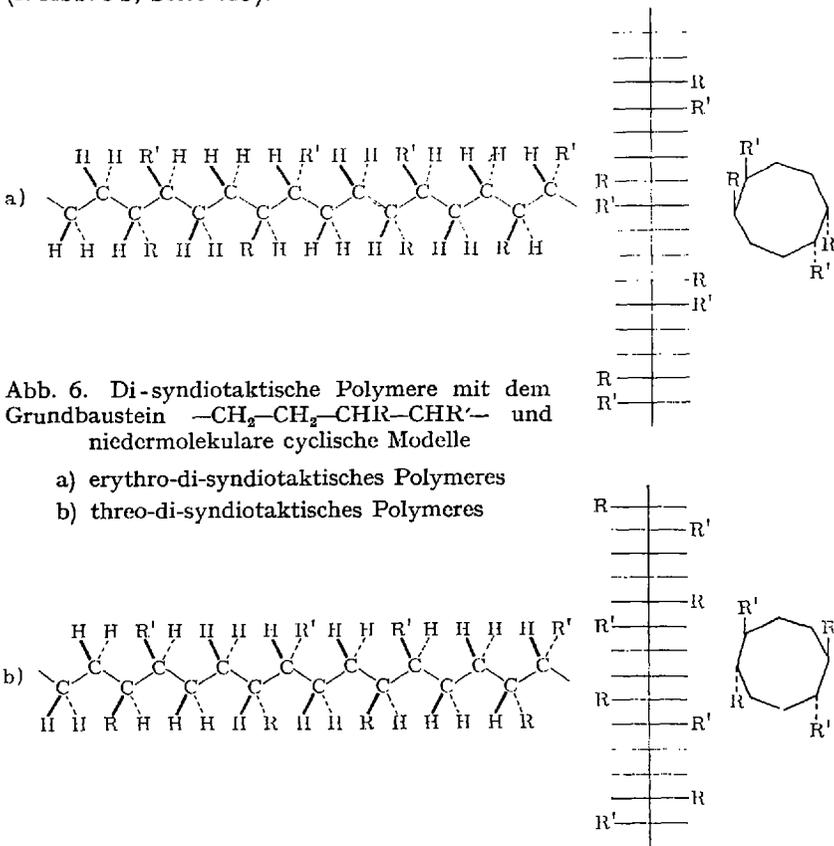
a) erythro-di-syndiotaktisches Polymeres    b) threo-di-syndiotaktisches Polymeres. Die Polymeren a) und b) sind identisch

R') auf einer Seite der Ebene der Kettenatome. In der Fischer-Projektion stehen die Substituenten der einen Art (R) auf einer Seite, die Substituenten der anderen Art (R') auf der anderen Seite der Geraden, welche die Hauptkette darstellt (s. Abb. 4b).

*Di-syndiotaktische* Polymere enthalten in aufeinanderfolgenden Grundbausteinen die zwei verschiedenen seitenständigen Substituenten an den beiden Kohlenstoffatomen in einer solchen sterischen Anordnung, daß Kettenatome einer jeden Art eine syndiotaktische Anordnung besteht.

*Erythro-di-syndiotaktische* Polymere haben in jedem Grundbaustein für die beiden Stereoisomeriezentren gleiche Konfiguration aber aufeinanderfolgende Grundbausteine sind syndiotaktisch angeordnet (s. Abb. 5a, Seite 435).

*Threo-di-syndiotaktische* Polymere haben in jedem Grundbaustein für die beiden Stereoisomeriezentren entgegengesetzte Konfiguration und aufeinanderfolgende Grundbausteine sind syndiotaktisch angeordnet (s. Abb. 5b, Seite 435).



Die beiden di-syndiotaktischen Formen sind identisch, wenn man von den Endgruppen absieht; dies geht sehr deutlich aus den Fischer-Projektionen hervor. Die zusätzliche Unterscheidung in erythro- bzw. threo-di-syndiotaktische Anordnungen ist dann sinnvoll, wenn zwischen die syndiotaktisch verknüpften Grundbausteine andere Kettenstücke eingebaut sind, wie z. B. bei alternierenden syndiotaktischen Copolymeren. In Abb. 6 ist das an einem allgemeinen Beispiel dargestellt. Weiterhin ist die Unterscheidung der erythro- und threo-Form bei di-syndiotaktischen Polymeren dann möglich, wenn die beiden verschiedenen Substituenten Teil eines Ringes sind.

Wenn die Hauptkette eines Polymeren Seitengruppen trägt, die Teil eines Ringes sind, so verläuft die Hauptkette über einen Teil jeden Ringes; man nimmt an, daß die Kette über den kürzeren Teil des Ringes verläuft. Die Ringatome, die selbst nicht in der Kette liegen, aber direkt an Kettenatome gebunden sind, bilden die seitenständigen Substituenten. Bei sterisch regelmäßiger Anordnung der Ringpolymeren gilt folgendes: in den *erythro*-Typen haben die Bindungen der Hauptkette, welche die Ein- bzw. Austrittsstelle der Kette am Ring bilden, *cis*-Orientierung; in den *threo*-Typen haben die Bindungen der Hauptkette, welche die Ein- bzw. Austrittsstelle der Kette am Ring bilden, *trans*-Orientierung (s. Abb. 7).

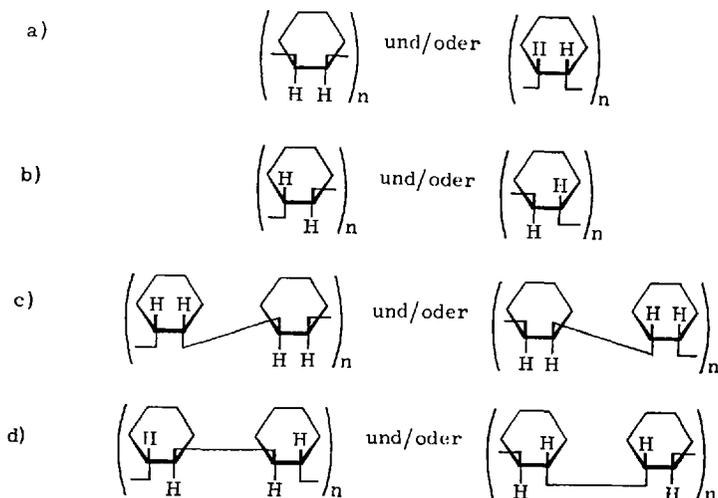


Abb. 7. Zuordnung der *cis*- bzw. *trans*-Orientierung zu erythro- bzw. threo-di-taktischen Polymeren, die Ringe als Bestandteile der Hauptkette enthalten  
 a) erythro-di-isotaktisch (*cis*-Orientierung) b) threo-di-isotaktisch (*trans*-Orientierung)  
 c) erythro-di-syndiotaktisch (*cis*-Orientierung) d) threo-di-syndiotaktisch (*trans*-Orientierung)

## B. Di- und tritaktische Polymere

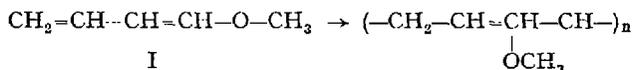
Das erste ditaktische Polymere wurde von *Natta* und seinen Mitarbeitern (46, 62, 63) gefunden, als sie zur Klärung der Infrarotspektren von isotaktischem Polypropylen deuteriertes Propylen, und zwar 1-Deuteropropylen, zur Polymerisation verwendeten und ein di-isotaktisches Polymeres erhielten. In der folgenden Übersicht über di- und auch tritaktische Polymere werden zuerst diejenigen mit verschiedenartigen Stereoisomeriezentren (Doppelbindungen und diasterisches Zentrum) und dann die mit zwei diasterischen Zentren behandelt.

### I. Polymere mit verschiedenartigen Stereoisomeriezentren

Zu diesen Polymeren zählen solche, die pro Grundbaustein sowohl eine Doppelbindung als auch mindestens ein diasterisches Kohlenstoffatom besitzen. Monomere, die diesen Typ von Makromolekülen aufzubauen gestatten, sind endständig substituierte konjugierte Diene.

#### 1. Ditaktische Polymere

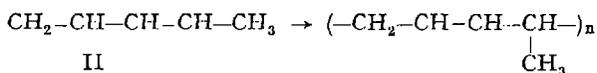
Von den Monomeren, die zu cis- oder trans-taktischen und gleichzeitig zu iso- oder syndiotaktischen Polymeren polymerisiert werden können, wurde 1-Methoxybutadien (I) zuerst untersucht (37). *Heck* und *Breslow* (37) verwendeten zur stereoregulären Polymerisation abgewandelte



Ziegler-Katalysatoren (101) und auch solche Katalysatoren, die Alkylvinyläther zu kristallinen Polymeren zu polymerisieren vermögen (103), wie teilweise hydrolysierte Organometallverbindungen von Aluminium, Zink und Magnesium (98). Das IR-Spektrum des Poly-1-methoxybutadiens sagt eindeutig aus, daß nur trans-1,4-substituierte Doppelbindungen vorhanden sind. Über die Konfiguration der diasterischen Zentren können die Autoren keine Aussage machen außer, daß die diasterischen Kohlenstoffatome wohl weitgehend in sterisch regelmäßiger Anordnung vorliegen müssen, weil sonst keine kristallinen Polymeren zu erhalten wären.

Von 1,3-Pentadien (II) wurden taktische Polymere synthetisiert, deren sterischer Aufbau vorwiegend von der Art der verwendeten Katalysatoren aber auch von dem eingesetzten Isomeren des Monomeren (reines cis- bzw. trans-Isomeres oder Isomeregemische) abhängt. Ins-

gesamt können bei der stereoregulären Polymerisation von 1,3-Pentadien 11 verschiedene taktische Polymere erwartet werden, die alle kristallin sein können (49). Von diesen Stereoisomeren sind drei bekannt, die jeweils eine 1,4-Verknüpfung der Grundbausteine besitzen aber verschiedene sterische Anordnung sowohl in bezug auf die Doppelbindung als auch in bezug auf das diasterische Zentrum; die Polymeren sind trans-1,4-isotaktisch, cis-1,4-syndiotaktisch und cis-1,4-isotaktisch.



Die Polymerisation von 1,3-Pentadien (II) führt nur dann zu trans-1,4-isotaktischen Polymeren, wenn heterogene Katalysatoren verwendet werden (60); Alkylaluminium-Verbindungen in Verbindung mit Titan oder Vanadiumchloriden sind brauchbar; am gründlichsten untersucht wurde Aluminiumtriäthyl/Vanadiumtrichlorid. Die ditaktischen Polymeren des 1,3-Pentadiens sind kristallin, in Äther unlöslich und entstehen auch nur dann in Anteilen von 85 bis 95 %, wenn die reinen Isomeren, das cis- bzw. trans-1,3-Pentadien polymerisiert werden. Aus Isomerenmischungen des 1,3-Pentadiens werden neben kristallinen auch amorphe Polymere gebildet. Beim Isomerenverhältnis (cis/trans) von 1:1 entstehen 35 bis 42 % amorphe, hochmolekulare Produkte. Diese amorphen Polymeren sind in bezug auf die Doppelbindung nach Aussage der IR-Spektren all-trans-taktisch. Wegen des Ausbleibens jeglicher Kristallisation wird diesem Anteil eine geringere sterische Ordnung bezüglich der diasterischen Kohlenstoffatome zugeschrieben (72).

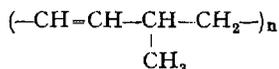
Die Polymerisation von trans-1,3-Pentadien mit homogenen Katalysatoren aus Aluminiumalkylchloriden und Übergangsmetallverbindungen von Metallen der 8. Gruppe, vornehmlich Kobalt, liefert ein kristallines Polymeres mit cis-Konfiguration der Doppelbindung (71). Da im IR-Spektrum keine Banden von Vinyl-Gruppen zu erkennen sind, erfolgt keine 3,4-Addition beim Wachstumsprozeß. Eine quantitative Auswertung der IR-Spektren zeigte, daß 85 bis 90 % der Doppelbindungen cis-1,4-Struktur aufweisen.

Die Konfiguration des diasterischen Zentrums in den Polymeren wurde aus Röntgendiagrammen ermittelt (71). Die experimentell beobachtete Identitätsperiode von  $8,50 \pm 0,5 \text{ \AA}$  paßt viel besser zu einem hypothetischen cis-1,4-syndiotaktischen Polypentadien mit einer berechneten Identitätsperiode von  $8,4 \text{ \AA}$  als zu einem cis-1,4-isotaktischen Polypentadien mit einer berechneten Identitätsperiode von  $8,1 \text{ \AA}$ . Für das Vorliegen der cis-1,4-syndiotaktischen Konfiguration spricht auch die Streuintensität im Faserdiagramm. Dieses Polymer war das erste bekannte ditaktische Polymere mit syndiotaktischem Aufbau.

Der Schmelzpunkt des sterisch hochgradig geordneten cis-1,4-syndiotaktischen Polypentadiens liegt bei 52–53 °C. Durch Variation des Katalysators wurden Polymere mit geringer Stereospezifität erhalten, die einen Schmelzpunkt von 42 bis 43 °C aufweisen (mit polarisiertem Licht mikroskopisch bestimmt), der nur wenig über dem des Naturkautschuks liegt. Die cis-Anordnung der Doppelbindung sollte gute elastische Eigenschaften der Polymeren erwarten lassen.

Die Polymerisation von trans-1,3-Pentadien mit Katalysatoren aus Aluminiumtrialkylen und Titan-tetraalkoxiden im Molverhältnis Al:Ti von 3:10 in wasserfreiem Benzol führt zu einem Polymeregemisch, aus dem durch wiederholtes Lösen mit Benzol und Ausfällen mit Methyläthylketon cis-1,4-isotaktisches Polypentadien abgetrennt werden konnte (74). Die Auswertung der Röntgendiagramme, besonders der Faserdiagramme, ergab eine Identitätsperiode von  $8,15 \pm 0,05 \text{ \AA}$ , die sehr genau mit dem für cis-1,4-isotaktisches Polypentadien berechneten Wert übereinstimmt (71).

Isotaktische Polymere von 1-substituierten Butadienen müssen bei einer 1,4-Addition der Grundbausteine enantiomorphe Grundbausteine besitzen. Bei geeigneten Versuchsbedingungen sind optisch aktive Polymere zu erwarten. Die diasterischen Zentren sind in diesem Fall wirklich asymmetrische Kohlenstoffatome, weil die in jedem Grundbaustein



an das fragliche Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen chemisch verschieden sind. *Natta* und Mitarbeitern (75) ist die Darstellung *optisch aktiven* cis-1,4-isotaktischen Polypentadiens gelungen. Dazu werden optisch aktive Katalysatoren aus Aluminiumalkylen und Titan-tetraalkoxiden verwendet. Eine optische Aktivität der Polymeren ist aber nur dann zu beobachten, wenn die optisch aktive Komponente am Titan gebunden ist; es wurde ein Katalysator aus Aluminiumtriäthyl und (–)-Titan-tetrametholat verwendet. Ein Katalysator aus optisch aktivem Aluminiumtriamyl und optisch inaktivem Titan-tetrabutoxid liefert dagegen nur optisch inaktives cis-1,4-isotaktisches Polypentadien. Diese Beobachtung zeigt, daß die sterische Orientierung der wachsenden Kette eindeutig am Titan erfolgt, entweder dadurch, daß das Kettenwachstum vorwiegend am Titan stattfindet oder das Monomere vor dem Einbau in die Polymerkette am Titan sterisch eindeutig orientiert wird und die an das Titan gebundenen Gruppen die Konfiguration des eintretenden Kettenbausteins induzieren (75). *Natta* und *Porri* (70) geben dafür ein vereinfachtes Modell an (s. Abb. 8).

Bei Verwendung von kobalt-haltigen Katalysatoren werden syndiotaktische Polymere gebildet. Die Bildung syndiotaktischer Sequenzen bedingt, daß bei der Orientierung des Monomeren am Katalysator zwei

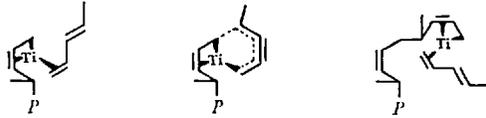


Abb. 8. Modellmäßige Darstellung der Koordination des eintretenden Monomeren an Titan beim stereoregulären Kettenwachstum von 1,3-Pentadien zu cis-1,4-isotaktischem Poly-1,3-pentadien; für das Monomere gibt es nur eine Möglichkeit zur Koordination nach *Natta* und *Porri* (70)

äquivalente Koordinationsmöglichkeiten gegeben sein müssen. *Natta* und *Porri* (70) versuchen das durch folgende Darstellung zu veranschaulichen, s. Abb. 9.

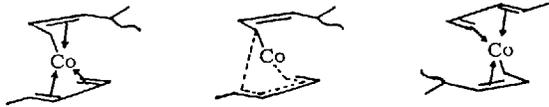
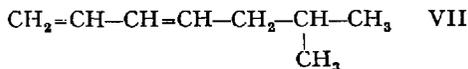
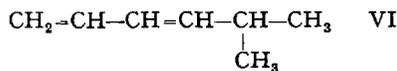
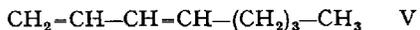
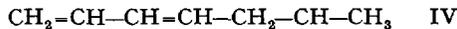
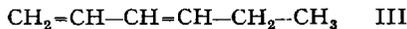


Abb. 9. Modellmäßige Darstellung der Koordination des eintretenden Monomeren an Kobalt beim stereoregulären Kettenwachstum von 1,3-Pentadien zu cis-1,4-syndiotaktischem Poly-1,3-Pentadien; für das Monomere gibt es zwei äquivalente Möglichkeiten zur Koordination nach *Natta* und *Porri* (70)

Andere 1-substituierte Butadiene, die ebenfalls in ditaktische Polymere überführt wurden, sind: 1,3-Hexadien (III), 1,3-Heptadien (IV), 1,3-Octadien. (V), 5-Methyl-1,3-hexadien (VI) und 6-Methyl-1,3-heptadien (VII) (73).



Die Polymerisation geschieht mit Aluminiumtriäthyl und Vanadiumtrichlorid in n-Heptan bei Zimmertemperatur wie bei 1,3-Pentadien und liefert in schlechter Ausbeute trans-1,4-isotaktische Polymere. Die cis-Monomeren bilden etwas größere Anteile an unlöslichen Polymeren. Die verzweigten Monomeren neigen zur Bildung von trans-1,4-isotaktischen Polymeren, wenn das eingesetzte Monomere die trans-Konfiguration besitzt; hat das verwendete Monomere die cis-Konfiguration, so neigen die verzweigten Monomeren zur Bildung von 1,2-isotaktischen Anteilen.

Das trans-1,4-isotaktische Poly-1-äthylbutadien ist dasjenige di-taktische Polymere, von dem eine vollständige Beschreibung der Konformation im kristallinen Zustand vorliegt (79). In Abb. 10 ist die tatsächliche Konformation der Polymerkette im kristallinen Zustand wiedergegeben.

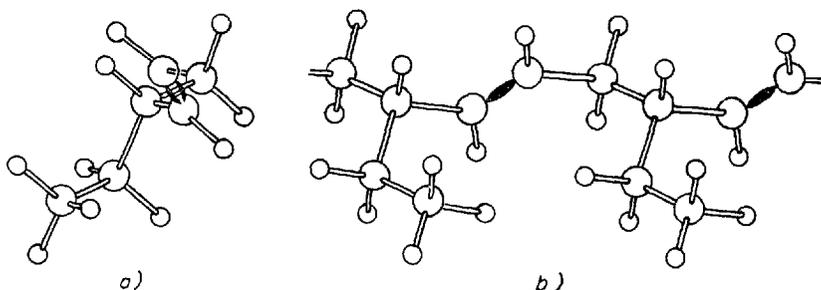


Abb. 10. Tatsächliche Konformation von isotaktischem trans-1,4-Poly-1-Äthylbutadien im kristallinen Zustand

a) Ansicht in Kettenrichtung; b) Ansicht der Kette (die Wasserstoffatome sind auch eingezeichnet) nach *Perego und Bassi* (79)

*Giannini, Cambini und Cassata* (27) fanden bei der Polymerisation von 1-Cyanobutadien-1,3 (VIII) mit Butyllithium oder Octylnatrium in Kohlenwasserstoffen bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , daß aus dem Monomeren mit der cis-Konfiguration kristallisierbare Polymere entstehen, während das trans-Monomere nur amorphe Polymere liefert. Die kristallisierbaren Polycyanobutadiene besitzen nach ihren IR-Spektren zu über 80 % trans-1,4-Verknüpfungen der Bausteine. Röntgenbeugungsdiagramme ergaben eine Identitätsperiode, die mit isotaktischen trans-1,4-Polymeren von 1-substituierten Butadienen vergleichbar ist; deshalb kann angenommen werden, daß das kristalline Poly-1-cyanobutadien ebenfalls in der trans-1,4-isotaktischen Konfiguration vorliegt. Das kristalline Poly-1-cyanobutadien ist in Aceton und Dimethylformamid löslich; die Polymeren zeigen aber eine große Tendenz zur Vernetzung auch in Abwesenheit von Luft, was ihre Untersuchung sehr erschwert und weshalb auch Schmelzpunkt und Molekulargewicht noch nicht bekannt sind.

Tabelle 1. Di-taktische Polymere mit verschiedenartigen Stereoisomierzentren

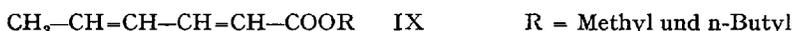
Strukturformel	Monomeres	Polymerisationsbedingungen	Fp [°C]	Taktizität	Identitätsperiode [Å]	Lit.
I	1-Methoxybutadien	Teilweise hydrolysierte aluminiumorganische Verbindungen oder abgewandelte Ziegler-Katalysatoren	118	trans-taktisch, die andere Taktizität ist unbekannt	—	(31)
II	1,3-Pentadien	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + VCl <sub>3</sub> in Heptan	96	trans-isotaktisch	4,8	(72)
	trans-1,3-Pentadien	Al-alkylchloride und Kobaltverbindungen	53	cis-syndiotaktisch	8,5	(71)
	trans-1,3-Pentadien	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + Titantrabutylat in Benzol	44	cis-isotaktisch cis-isotaktisch und optisch aktiv	8,15	(74)
III	1,3-Hexadien	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + (-)-Titantrabutylat in Benzol	82	trans-isotaktisch	8,1	(75)
	1,3-Heptadien	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + VCl <sub>3</sub> in n-Heptan	85	trans-isotaktisch	4,85	(73, 79)
IV	1,3-Heptadien	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + VCl <sub>3</sub> in n-Heptan	85	trans-isotaktisch	4,85	(73)
V	1,3-Octadien	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + VCl <sub>3</sub> in n-Heptan	87	trans-isotaktisch	4,85	(73)
VI	5-Methyl-1,3-hexadien	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + VCl <sub>3</sub> in n-Heptan	88	trans-isotaktisch	4,85	(73)
VII	6-Methyl-1,3-heptadien	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + VCl <sub>3</sub> in n-Heptan	119	trans-isotaktisch	4,85	(73)
VIII	1-Cyanobutadien	Butyllithium oder Octylnatrium in Kohlenwasserstoffen bei -50° bis -70°C	—	trans-isotaktisch	4,8	(27)

L. Dulog

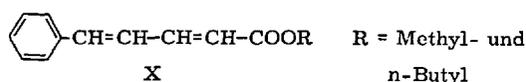
## 2. Tritaktische Polymere

Von tritaktischen Polymeren sind nur sehr wenige Vertreter bekannt und auch nur solche, die pro Grundbaustein eine Doppelbindung (cis-trans-Isomerie) und zwei diastereische Kohlenstoffatome besitzen.

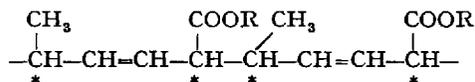
Zur Darstellung tritaktischer Polymerer eignen sich 1,4-disubstituierte Butadiene. Von *Natta, Farina* und *Donati* (58–60) wurden Alkylester der trans-trans-Sorbinsäure (IX)



und der trans-trans- $\beta$ -Styrylacrylsäure (X)



mit Hilfe von metallorganischen Verbindungen polymerisiert. Bei regelmäßiger 1,4-Polymerisation müssen Polymere mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen (C\*) entstehen:



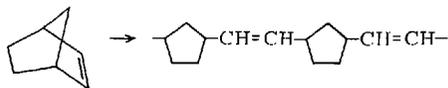
*Natta* und Mitarbeiter (59, 60) konnten mit einer optisch aktiven metallorganischen Verbindung als Katalysator, (*R*)-2-Methyl-butyllithium, optisch aktive Polymere der Sorbinsäureester und  $\beta$ -Styryl-acrylsäureester erhalten. Ebenso gelang eine asymmetrische Synthese mit Butyllithium in Gegenwart einer optisch aktiven Lewis-Base, (-)-Menthyl-äthyläther, zu optisch aktiven Polymeren. Die Doppelbindung in den Grundbausteinen der Polymeren besitzen trans-Konfiguration, die zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome haben beide eine isotaktische Konfiguration (58). Das haben *Natta, Corradini* und *Ganis* (50) durch die Aufklärung der Kettenkonformation der kristallisierten Polymeren bewiesen.

Ein Polymeres, das auch zu den tritaktischen Polymeren zu zählen ist, haben *Truett* und Mitarbeiter (97) sowie *Michelotti* und Mitarbeiter (42) aus Bicyclo[2,2,1]-hepten-2 (Norbornen) (XI) erhalten. Zur Polymerisation dieses ungesättigten Bicyclus verwendeten *Truett* und Mitarbeiter Lithiumaluminiumtetraheptyl und Titan-tetrachlorid im Molverhältnis von 2:1 als Katalysator und erhielten ein kristallines Polymeres, das nach dem IR-Spektrum trans-Doppelbindungen enthält. Die Ozonolyse lieferte 18% an reiner cis-1,3-Cyclopentandicarbonsäure ohne

Tabelle 2. *Tri-taktische Polymere*

Strukturformel	Monomeres	Polymerisationsbedingungen	FP [°C]	Taktizität	Identitätsperiode [Å]	Lit.
IX	trans-trans-Sorbinsäureester Methylester Äthylester n-Butylester ferner: i-Propyl-, i-Butyl- und i-Amylester	(-)-i-Amyl-lithium bei -40°C in Toluol	210 175 145	trans-erythro- di-isotaktisch	4,83 4,83 4,83	(58, 60) (50, 59)
X	$\beta$ -Styrylacrylsäuremethylester und n-butylester	Butyl-lithium + (-)Menthyl- äthyläther	250 für Methylester	trans-erythro- di-isotaktisch	4,8	(50, 60)
XI	Norbornen	LiAl(nC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>4</sub> + TiCl <sub>4</sub> (2:1) bei Raumtemperatur	—	trans-erythro- taktisch	—	(42, 97)

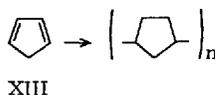
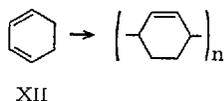
Anteile des trans-Isomeren. Bei der Polymerisation erfolgt demnach eine Ringöffnung.



Das gleiche Polymere haben *Michelotti* und *Keaveney* (42) aus Norbornen mit Metallsalzen von Metallen der 8. Gruppe in wäßriger Lösung nach der Methode von *Rinehart* (81) erhalten.

Nach dem Ozon-Abbau kommt den Polymeren eine erythro-Konfiguration zu. Es ist aber ungeklärt, ob eine iso- oder syndiotaktische Konfiguration vorliegt.

Von anderen Polymeren wurden bisher noch keine tritaktischen Formen beschrieben, obwohl bei einigen tritaktische Konfigurationen möglich sind und mit geeigneten Katalysatoren auch zu erhalten sein werden wie etwa bei der Polymerisation von 1,3-Cyclohexadien (XII) (39) und vielleicht auch von Cyclopentadien (XIII) bei stereoregulärer 1,4-Addition.



## II. Polymere mit gleichartigen Stereoisomeriezentren

### 1. Polymerisation offenkettiger Monomere

Polymere mit zwei gleichartigen Stereoisomeriezentren können aus 1,2-disubstituierten Äthylenen erhalten werden, wenn diese überhaupt polymerisiert werden können und wenn die Polymerisation so gelenkt werden kann, daß für jeden der Substituenten eine stereoreguläre Anordnung gewährleistet ist. Das in dieser Hinsicht am einfachsten aufgebaute Monomere ist das 1,2-Dideuteroäthylen (XIV). Von *Ikeda*, *Tanaka* und Mitarbeitern (36, 96) wurden sowohl das cis- als auch das trans-Dideuteroäthylen mit einem Ziegler-Katalysator aus Triäthylaluminium und Titan-tetrachlorid polymerisiert. Es kann nicht erwartet werden, daß von diesen Monomeren Polymere mit vollständiger Stereoregularität gebildet werden, da das Monomere keine Gruppen enthält, die eine sterische Hinderung oder eine Polarisierung der Doppelbindung im Mono-

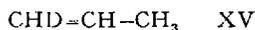
meren verursachen und damit eine Orientierung vor dem Wachstumsschritt bewirken. Die Polymeren aus den beiden isomeren Monomeren zeigen sehr ähnliche physikalische Eigenschaften (s. Tab. 3). Unterschiedlich sind nur die IR-Spektren dieser Polymeren (96). *Tasumi* und Mitarbeiter (96) haben die Normalschwingungsfrequenzen im IR-Spektralbereich von Modellstrukturen, nämlich für die erythro- und threo-diisotaktische Konfiguration, berechnet und mit den gemessenen verglichen. Daraus folgt, daß Polymere aus trans-1,2-Dideuteroäthylen vorwiegend aus threo-diisotaktischen und auch aus disyndiotaktischen Anteilen bestehen und daß Polymere aus cis-1,2-Dideuteroäthylen vorwiegend aus erythro-diisotaktischen Anteilen neben disyndiotaktischen Anteilen bestehen.

Tabelle 3. Schmelzpunkte (Fp), Streuwinkel der Röntgenbeugung ( $2\Theta$ ) und Dichten von Polyäthylen und Poly-deuteroäthylenen, hergestellt mit  $Al(C_2H_5)_3$  und  $TiCl_4$  als Katalysator nach *Iheda, Yamamoto und Tanaka* (36)

Polymeres	Fp [°C]	$2\Theta$ [°]	Kristallinität [%]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> , 18°C]
Poly-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	127–132	21,4 ; 23,7	80	0,9774
Poly-trans-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	127–132	21,4 ; 23,7	81	1,030
Poly-cis-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	129–133	21,6 ; 23,8	77	1,018
Poly-C <sub>2</sub> D <sub>4</sub>	129–132	21,4 ; 23,7	84	1,076

Wenn als Katalysator Triisobutylaluminium/Titantetrachlorid verwendet wird, so zeigen die Polymeren keine so großen Unterschiede in ihren IR-Spektren wie bei Verwendung von Triäthylaluminium als Katalysatorbestandteil. Der Katalysator aus Triisobutylaluminium und Titantetrachlorid bewirkt zudem auch einen teilweisen Wasserstoff-Deuterium-Austausch (96).

Bei der Polymerisation von 1-Deuteropropylen (XV) kann damit gerechnet werden, daß durch die Methyl-Gruppe eine deutliche Bevorzugung einer sterischen Orientierung vor oder bei dem Wachstumsschritt



erfolgt, so daß hochgradig stereoreguläre Polymere zu erwarten sind. Die kristallinen Polymeren, die bei der Polymerisation von cis- bzw. trans-1-Deutero-Propylen mit dem Katalysator aus  $\alpha$ -Titantrichlorid und Aluminiumtriäthyl von *Natta* (46, 67) erhalten wurden, zeigen dasselbe Röntgenbeugungsdiagramm, sie unterscheiden sich aber in ihren IR-Spektren. Das weist darauf hin, daß der stereospezifische Katalysator

nicht nur die Konfiguration am tertiären Kohlenstoffatom der  $\text{HCCCH}_3$ -Gruppe sondern auch die der  $\text{HCD}$ -Gruppe bestimmt.

*Tadokoro* und andere (94) sowie *Miyazawa* und *Ideguchi* (43) haben an Hand von Kraftkonstanten niedermolekularer Verbindungen und anderer deuterierter Polypropylene Schwingungsbanden des IR-Spektrums berechnet (s. Tab. 4), mit den IR-Spektren der Polymeren aus *cis*- bzw. *trans*-1-Deuteropropylen verglichen und so eine Zuordnung treffen können (s. Abb. 11). *cis*-1-Deuteropropylen liefert ein *erythro*-diisotaktisches Polymeres und *trans*-1-Deuteropropylen ein *threo*-diisotaktisches Polymeres.

Tabelle 4. Berechnete Frequenzen ( $\nu$ ) im IR-Spektralbereich für *erythro*- und *threo*-di-isotaktische Poly-1-deuteropropylene nach *Miyazawa* und *Ideguchi* (43)

Art der Schwingung	Frequenz ( $\nu$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ] für die Konfiguration	
	<i>erythro</i>	<i>threo</i>
$\text{CH}_3$ -Pendelschwingung, CD-Deformations- schwingung	886	894
CHD-Drillschwingung, CC-Valenzschwingung	786	834
CHD-Pendelschwingung	743	722

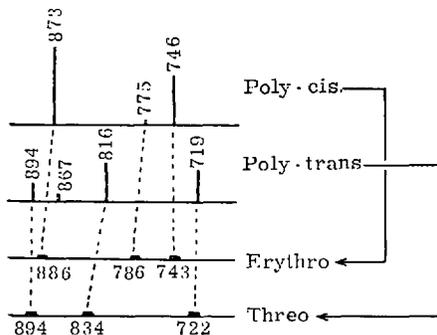


Abb. 11. Zuordnung und Übereinstimmung von berechneten und gefundenen IR-Absorptionsbanden für die *erythro*- und *threo*-diisotaktischen Konfigurationen von Poly-*cis*-1-deuteropropylen und Poly-*trans*-1-Deuteropropylen nach *Miyazawa* und *Ideguchi* (43)

Diese Befunde und die Ergebnisse an anderen Polymeren, die später besprochen werden, geben einen weiteren Einblick in den *Mechanismus* der stereospezifischen Polymerisation. Die stereospezifisch wirkenden Katalysatoren bestehen nach *Natta* (47) aus Komplexen, die ein Zentralatom mit kleinem Radius besitzen, an welches das endständige Atom

der wachsenden Polymerkette gebunden ist. Stereospezifität kann nur dann beobachtet werden, wenn die besondere Struktur des Komplexes dem neueintretenden Monomeren eine bestimmte Orientierung aufzwingt. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um heterogene oder homogene Katalysatoren handelt (37). Die Ursachen der stereoregulären Wachstumsreaktion haben *Bawn* und *Ledwith* (5) zusammenfassend diskutiert. Die Untersuchungen an den 1,2-disubstituierten Äthylenen geben darüber hinaus noch Auskunft, in welcher Weise sich die Doppelbindung des Monomeren beim Wachstumsschritt öffnet, ob also stets eine cis- oder trans-Öffnung oder beides eintritt. Die sterischen Beziehungen zwischen der Konfiguration des Monomeren und des Polymeren gehen aus Tab. 5 hervor, wobei noch vorausgesetzt ist, daß das in jedem Monomeren zuerst angegriffene Kohlenstoffatom stets das gleiche ist (47, 69).

Tabelle 5. Zusammenhang zwischen der Konfiguration des Monomeren, der Art des Angriffs auf die Doppelbindung im Monomeren, der Art der Öffnung der Doppelbindung und der Konfiguration des Polymeren nach *Natta, Peraldo, Farina und Bressan* (69)

Monomeren-Konfiguration	Angriff auf Doppelbindung	Öffnung d. Doppelbindung	Polymeren-Konfiguration
cis	von d. gleichen Seite	cis	erythro-di-isotaktisch
trans	von d. gleichen Seite	trans	erythro-di-isotaktisch
cis	von d. gleichen Seite	trans	threo-di-isotaktisch
trans	vob d. gleichen Seite	cis	threo-di-isotaktisch
cis	alternierend	cis	(erythro-)di-syndiotaktisch
trans	alternierend	trans	(erythro-)di-syndiotaktisch
cis	alternierend	trans	(threo-)di-syndiotaktisch
trans	alternierend	cis	(threo-)di-syndiotaktisch

Abb. 12 veranschaulicht den Bildungsmechanismus diisotaktischer Konfigurationen.

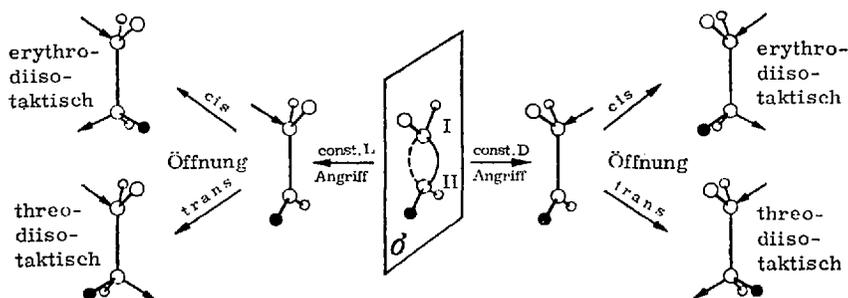


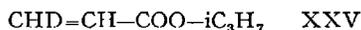
Abb. 12. Bildungsmechanismus verschieden taktischer Konfigurationen der Polymerisation von unsymmetrisch substituierten Olefinen nach *Natta* und Mitarbeiter (69)





ditaktische Polymere erhalten; über die erythro- bzw. threo-Konfiguration konnte aber keine Aussage gemacht werden.

*Yoshino* und *Kuno* (106) konnten dann auch in Polymeren von in  $\beta$ -Stellung einfach deuteriertem Acrylsäure-isopropylester (XXV) durch Kernresonanz-Untersuchungen zeigen, daß eine di-isotaktische Anord-



nung vorliegt, und zwar eine Mischung von erythro- und threo-Konfigurationen. Daraus schließen die Autoren, daß bei der anionischen Polymerisation von Acrylsäureestern sowohl eine trans- wie auch eine cis-Öffnung der Doppelbindung des Monomeren bei der Polymerisation erfolgt. Diese Vorstellung übertrugen die Autoren auch auf das  $\alpha,\beta$ -deuterierte und das nicht deuterierte Monomere.

Die Polymerisation 1,2-disubstituierter Äthylene ist außer in den genannten Fällen meist nicht möglich. So gelang es bisher nicht, aliphatische Olefine mit innerer Doppelbindung in hochmolekulare Produkte zu überführen. *Natta* und Mitarbeitern (54) gelang aber eine Copolymerisation von Äthylen und Buten-2, wenn das Buten in großem Überschuß angewendet wird. Als Katalysatoren eignen sich solche aus Vanadiumverbindungen und Aluminiumalkylen, etwa Vanadiumtetrachlorid und Aluminiumtrihexyl im Molverhältnis 1:2,5, als Lösungsmittel n-Heptan oder Toluol, und die Reaktionstemperatur beträgt  $-30^\circ\text{C}$ . Die monomeren cis-trans-Butene verhalten sich sehr verschieden. cis-Buten-2 hat eine wesentlich größere Geschwindigkeit bei der Copolymerisation mit Äthylen als trans-Buten-2. Die chemische Zusammensetzung der Copolymeren konnte IR-spektroskopisch ermittelt werden. In Tab. 7 ist die Zusammensetzung von Äthylen-cis-butyl-2 Copolymerisaten angegeben.

Tabelle 7. Zusammensetzung von Äthylen-cis-butyl-2-Copolymerfraktionen, erhalten durch Extraktion mit den angegebenen Lösungsmitteln, Viscositätszahlen der Fraktionen in Tetralin bei  $135^\circ\text{C}$  und Kristallinität nach *Natta, Dall'Asta, Mazzanti, Pasquon, Valvassori und Zambelli* (54)

	Diäthyl- äther- Extrakt	n-Hexan- Extrakt	n-Heptan- Extrakt	Extrak- tions- rückstand
Buten-2-Gehalt [Mol-%]	37,8 %	45,3 %	6,6 %	10,3 %
$[\eta]$	50	49	12	2,5
Kristallinität	0,21	0,41	1,2	3,3
(nach Röntgenbeugung)	gering	hoch	gering wie bei Poly- äthylen	hoch wie bei Poly- äthylen

Tabelle 8. Di-taktische Polymere mit gleichartigen Stereoisomierzentren aus offenkettigen Monomeren

Strukturformel	Monomeres	Polymerisationsbedingungen	Taktizität	Lit.
XIV	cis-1,2-Dideuteroäthylen	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ in KW-stoffen (Cetan)	erythro-diisotaktisch und teilweise disyndiotaktisch	(6, 96)
	trans-1,2-Dideuteroäthylen	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ in KW-stoffen (Cetan)	threo-diisotaktisch und teilweise disyndiotaktisch	(36, 96)
XV	cis-1-Deuteropropylen	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \alpha\text{TiCl}_3$	erythro-diisotaktisch	(46, 94)
	trans-1-Deuteropropylen	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \alpha\text{TiCl}_3$	threo-diisotaktisch	(46, 94)
XVI	trans-Propenylmethyläther	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in Toluol bei $-78^\circ\text{C}$	threo-diisotaktisch	(30, 47, 51, 98)
XVII	trans-Propenylisobutyläther	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in Toluol bei $-78^\circ\text{C}$	threo-diisotaktisch	(24, 47, 51)
	cis-Propenylisobutyläther	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in Toluol bei $-78^\circ\text{C}$	erythro-diisotaktisch	(24, 47, 51)
XX	trans- $\beta$ -Chlorvinylbutyläther	$\text{BF}_3$ -Ätherat, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in Toluol bei $-75^\circ\text{C}$	threo-diisotaktisch	(69)
	cis- $\beta$ -Chlorvinylbutyläther	$\text{BF}_3$ -Ätherat, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in Toluol bei $-75^\circ\text{C}$	erythro-diisotaktisch	(69)
XXI	trans- $\beta$ -Chlorvinylisobutyläther	$\text{BF}_3$ -Ätherat, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in Toluol bei $-75^\circ\text{C}$	threo-diisotaktisch	(69)
XXIII	$\alpha$ -cis- $\beta$ -Dideuteroacrylsäureisopropylester	ätherfreies $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Toluol bei $-78^\circ\text{C}$	wahrscheinlich eine Mischung: erythro- und threo-diisotaktisch	(85, 106)
	$\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{D} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{COO}i\text{C}_3\text{H}_7$			
XXIV	$\alpha$ - $\beta$ -Dideuteroacrylsäuremylester	$\text{LiAlH}_4$ bei $-78^\circ\text{C}$	ditaktisch (erythro-threo?)	(105)
XXV	$\beta$ -Deuteroacrylsäureisopropylester	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Toluol bei $-78^\circ\text{C}$	eine Mischung: erythro- und threo-ditaktisch	(106)
	$\text{CHD}=\text{CH}-\text{COO}i\text{C}_3\text{H}_7$			
XXVI	Äthylen und Buten-2	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{VCl}_4$ (1:2,5) in n-Heptan bei $-30^\circ\text{C}$	erythro-diisotaktisch	(12, 54)

Bei der Copolymerisation von Äthylen und cis-Buten-2 liefern Katalysatoren, die bei der Polymerisation von Propylen (76) keine taktischen Polymeren synthetisieren, wie Vanadiumacetylacetonat und Diäthylaluminiumchlorid, ebenfalls keine kristallinen Copolymeren. Copolymere von Äthylen und trans-Buten-2 sind mit allen verwendeten Katalysatoren nicht kristallin erhalten worden.

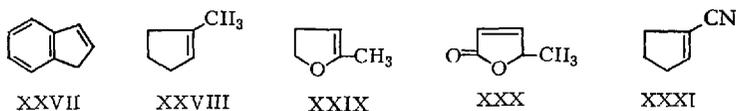
*Corradini* und *Ganis* (12) haben gestreckte Fasern des Äthylen-cisbuten-2-Copolymeren röntgenographisch untersucht und aus der Konformationsanalyse auf eine erythro-di-isotaktische Struktur geschlossen.

## 2. Polymerisation cyclischer Monomere

### a) Ungesättigte Ringe

Die Polymerisation cyclischer Verbindungen führt nach den in Abschn. A2 gegebenen Definitionen ebenfalls zu ditaktischen Polymeren. Nach *Arcus* (2) sind bei Polymeren aus nicht symmetrischen Cyclo-olefinen auch optisch aktive hochmolekulare Stoffe möglich.

*Schmitt* und *Schuerch* (84) haben Inden (XXVII), Methylcyclopenten (XXVIII), 4,5-Dihydro-2-methylfuran (XXIX),  $\alpha$ -Angelicalacton (XXX) und 1-Cyanocyclopenten (XXXI) polymerisiert. Für die



Verbindungen XXVII bis XXX diente Bortrifluorid als Katalysator zusammen mit optisch aktiven Cokatalysatoren wie 1- $\alpha$ -Methyl-benzylalkohol, Tosyl-L-Valin bzw. Campher. Hexan bzw. Chloroform wurden als Lösungsmittel bei Reaktionstemperaturen von 0 bzw.  $-80^{\circ}\text{C}$  verwendet. 1-Cyanopenten polymerisierte man mit Hilfe anionisch wirkender Verbindungen. Keines der erhaltenen Polymeren zeigt jedoch optische Aktivität. *Schmitt* und *Schuerch* (84) betrachten eine trans-Öffnung der Doppelbindung aus thermodynamischen Gründen als sehr wahrscheinlich, weshalb die Polymeren, wenn sie überhaupt taktisch sind, disyndiotaktisch sein sollten.

Polymeren aus cyclischen Olefinen, die ebenfalls nicht kristallin erhalten werden konnten, die aber einen größtenteils stereoregulären Aufbau haben sollen, wurden von *Yamada* und Mitarbeitern (104) aus Acenaphthylen (XXXII) und Inden (XXVII) mit Hilfe kationischer, radikalischer und metallorganischer Mischkatalysatoren erhalten. Bei den

cyclischen Olefinen wird eine trans-Öffnung der Doppelbindung bei der Polymerisation dann wahrscheinlich sein, wenn durch große Gruppen eine sterische Hinderung verursacht wird, wie es in Abb. 13 schematisch für den Wachstumsschritt der Polymerisation von Acenaphthylen (XXXII) wiedergegeben ist. Bei einem solchen Reaktionsmechanismus

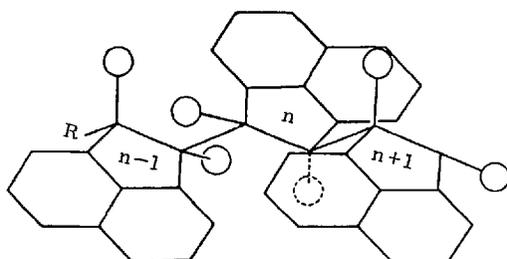


Abb. 13. Schematische Darstellung beim Wachstum von sterisch gehinderten Monomeren (Acenaphthylen); das (n-1)-, n- bzw. (n+1)-Mere sind unterhalb, in bzw. oberhalb der Zeichenebene zu denken nach Yamada, Yanagita und Kobayashi (104)

wird eine threo-disyndiotaktische Konfiguration erhalten. Solche Polymere werden kaum zur Kristallisation befähigt sein, weil im gestreckten Molekül die Ebenen der großen Substituenten nicht in eine zueinander übereinstimmende Richtung gebracht werden können.

Von den *Cycloolefinen* ist nur das Cyclobuten (XXXIII) zu einer Homopolymerisation befähigt (14, 48, 52), für die zwei Wege denkbar sind: entweder erfolgt unter Ringspaltung die Bildung von linearen Polymeren, die ungesättigte Grundbausteine enthalten und nur zu einfach taktischen Polymeren (cis- bzw. trans-taktischen Polybutadienen) führt, oder es tritt unter Öffnung der Doppelbindung und Erhaltung des Ringes die Bildung von Polycyclobuten ein; in diesem Falle sind ditaktische Polymere möglich (s. Abb. 14).

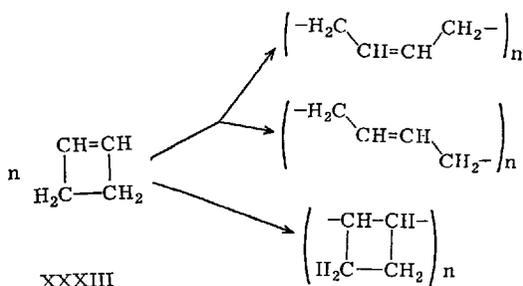


Abb. 14. Möglichkeiten der Polymerisation des Cyclobutens

Diese drei möglichen Polymeren wurden von *Dall'Asta, Natta* u. a. (14, 52, 56) dargestellt und durch ihre IR-Spektren sowie Röntgenbeugungsdiagramme charakterisiert (s. Tab. 9). Mischkatalysatoren, die Titan oder Molybdän enthalten, führen zu einer Aufspaltung des Cyclobuten-Ringes. Mischkatalysatoren, die Vanadium oder Chrom enthalten, bilden nahezu ausschließlich Polycyclobuten-Strukturen. Von

Tabclle 9. *Stereospezifische Polymerisation von Cyclobuten nach Natta, Dall'Asta, Mazzanti und Motroni (52, 53)*

Typ 1: *erythro-diisotaktisch*. Typ 2: *erythro-disyndiotaktisch*.

Polymerisationsbedingungen	Grundbaustein im Polymeren		
	Cyclobuten [%]	Butadien	
		cis [%]	trans [%]
TiCl <sub>4</sub> + Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> in Toluol	5	30	65
TiCl <sub>4</sub> + Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> in n-Heptan		überwiegend	
MoCl <sub>5</sub> + Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> in Toluol	30	30	40
TiCl <sub>3</sub> + Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> in n-Heptan			überwiegend
VCl <sub>4</sub> + Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> in n-Heptan	99 Typ 1	0	1
V(acetylacetonat) <sub>3</sub>	überwiegend		
+ Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl in Toluol	Typ 2		
CrOCl <sub>2</sub> + Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl in Toluol	100 Typ 1	0	0
RhCl <sub>3</sub> in Wasser	99 Typ 1	0	1
RhCl <sub>3</sub> in Äthynol	98 Typ 1	0	2
π-Allyl-Ni-bromid in Äthanol	100	0	0
RuCl <sub>3</sub> in Wasser	0	50	50
RuCl <sub>3</sub> in Äthanol	0	0	100

diesen Polymeren gibt es zwei Typen, die beide kristallin sind, sich aber in ihren Röntgenbeugungsdiagrammen unterscheiden (s. Abb. 15) und nicht ineinander umgewandelt werden können; Typ 1 hat außerdem einen höheren Schmelzpunkt als Typ 2.

Um die Cyclobuten-Struktur bei der Polymerisation und damit in den Polymeren zu erhalten, ist die Anwesenheit von Halogen in der Katalysatormischung unbedingt notwendig. Es ist aber wichtig, welche Komponente des Katalysators das Halogen trägt, denn davon hängt es ab, ob Typ 1 oder Typ 2 des kristallinen Polycyclobutens gebildet wird. Die heterogenen Katalysatoren, die Chlor in der Übergangsmetallverbindung aber kein Chlor in der metallorganischen Komponente enthalten, bilden den Typ 1. Dieselben Katalysatoren liefern von  $\alpha$ -Olefinen und von Butadienen isotaktische Polymere. *Natta* und Mitarbeiter (52) schließen daraus, daß auch dem Polycyclobuten des Typs 1, das mit diesen heterogenen Katalysatoren gebildet wird, eine isotaktische Konfiguration zu-

kommt. Lösliche Katalysatoren, die Chlor nur in der aluminiumorganischen Komponente enthalten, geben ausschließlich den Typ 2 des Polycyclobutens. Dieselben Katalysatoren liefern von  $\alpha$ -Olefinen syndiotaktische Polymere (68, 76, 107). Analog zur Art der Öffnung der Doppelbindung bei der gleich zu besprechenden Copolymerisation von Cyclopenten und Äthylen, wird eine cis-Öffnung der Doppelbindung auch bei

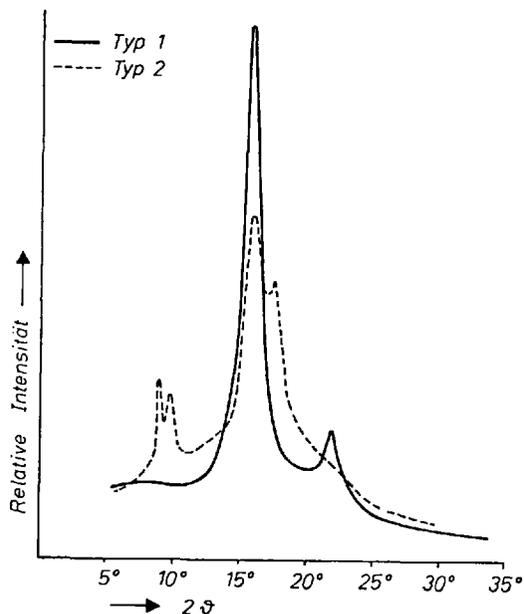


Abb. 15. Röntgenspektrum von Polycyclobuten; Typ 1 hochschmelzend (erythro-di-isotaktisch), Typ 2 tiefschmelzend (erythro-di-syndiotaktisch), nach *Natta* (48)

der Polymerisation von Cyclobuten angenommen, so daß beiden Typen des Polycyclobutens eine erythro-Konfiguration zugeschrieben werden muß; Typ 1: erythro-diisotaktisch, Typ 2: erythro-disyndiotaktisch.

Mit geringer Ausbeute konnten *Natta* und Mitarbeiter (53) das erythro-diisotaktische Polycyclobuten auch durch Polymerisation mittels Rheniumchlorid in Wasser bei 50°C nach der Methode von *Rinehart* (81) erhalten. Ein Polymeres mit Cyclobuten-Grundbausteinen ist auch mit dem  $\pi$ -Allyl-Ni-bromid-Komplex in äthanolischem Medium zu gewinnen (56).

Die höheren Cycloolefine mit fünf und mehr Kohlenstoffatomen im Ring sind einer koordinativen Homopolymerisation nicht zugänglich, sie lassen sich aber mit Äthylen copolymerisieren, und es können kristal-

line Copolymere bestimmter Cycloolefine erhalten werden (13). Die Reaktivitäten der Cycloolefine sind sehr unterschiedlich. Nach *Dall'Asta* und *Mazzanti* (13) sind Cyclopenten und Cyclohepten auch bei verschiedenen Katalysatoren wesentlich reaktiver als Cyclohexen und Cycloocten

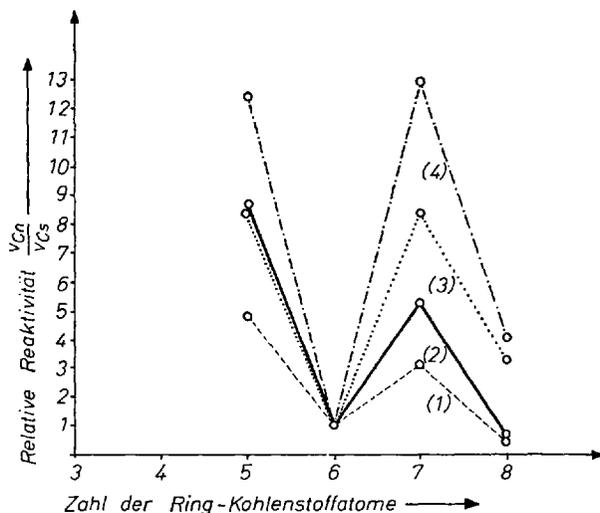


Abb. 16. Relative Reaktivitäten einiger cis-Cycloolefine bei der Copolymerisation mit Äthylen (die relativen Reaktivitäten beziehen sich auf die des Cyclohexens, die willkürlich gleich 1 gesetzt wurde) bei verschiedenen Katalysatoren und Partialdrucken von Äthylen. (1) kolloidales Katalysatorsystem bei  $p_{C_2H_5} = 50$  Torr, (2) kolloidales Katalysatorsystem bei  $p_{C_2H_5} = 100$  Torr, (3) gelöstes Katalysatorsystem bei  $p_{C_2H_5} = 50$  Torr, (4) gelöstes Katalysatorsystem bei  $p_{C_2H_5} = 100$  Torr nach *Dall'Asta* und *Mazzanti* (13)

(s. Abb. 16), und auch nur diese reaktiven Cycloolefine geben mit Äthylen alternierend aufgebaute kristalline Copolymere. Da die Reaktivität des Äthylens aber noch bedeutend über derjenigen des Cyclopentens und Cycloheptens liegt, muß zum Erreichen von alternierenden Copolymeren ein großer Überschuß an Cycloolefin angewendet werden.

Aus IR- und Röntgen-Untersuchungen und aus dem Vergleich mit den Copolymeren aus cis-Buten-2 mit Äthylen schließen *Natta* und Mitarbeiter (55) auf eine erythro-diisotaktische Konfiguration der Polymeren.

Die Ursache für die verschiedenen Reaktivitäten der Cycloolefine mit gerader und ungerader Anzahl von Ringkohlenstoffatomen ist nach *Natta* und Mitarbeitern (55) durch die Geometrie der cyclischen Verbindungen gegeben. Cyclopenten und Cyclohepten haben nach *Natta* (55) in der thermodynamisch stabilsten Konformation eine solche An-

ordnung, daß eine der Ringoberflächen keine sperrigen Methylengruppen trägt. Abb. 17 zeigt eine Projektion der cyclischen Verbindungen auf eine Ebene, die senkrecht zur Ebene der Kohlenstoffdoppelbindung zu denken ist. Eine solche Konformation erleichtert eine cis-Öffnung der Doppelbindung beim Kettenwachstum, was ebenfalls in

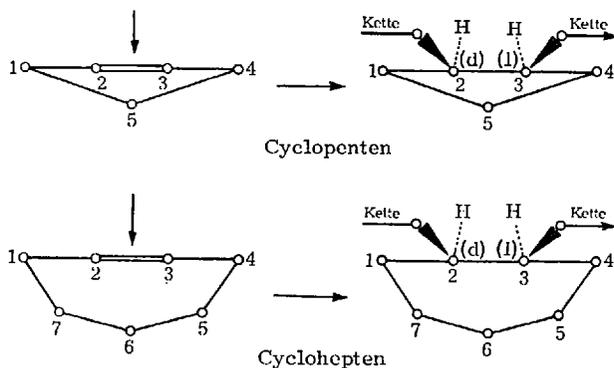


Abb. 17. Projektion von Cycloolefinen (Cyclopenten und Cyclohepten) auf eine Ebene senkrecht zur Ebene der Doppelbindung und schematische Darstellung der cis-Öffnung der Doppelbindung, nach *Natta* (48)

Abb. 17 dargestellt ist. Cyclohexen und Cycloocten haben dagegen in ihren wahrscheinlichsten Konformationen zu beiden Seiten der Doppelbindungsebene Methylengruppen, so daß beide Molekülseiten äquivalent sind und beide Seiten einem Angriff versperrt sind. Darin wird die Ursache für die geringe Reaktivität dieser Verbindungen bei der Copolymerisation gesehen. Darüberhinaus sind vier Möglichkeiten zur Öffnung der Doppelbindung beim Kettenwachstum dieser sperrig gebauten Cycloolefine gegeben, von denen keine eindeutig begünstigt erscheint (s. Abb. 18, Seite 459). So kann das Fehlen der Stereospezifität in den Copolymeren aus Cyclohexen und Äthylen, die außerdem nur schwer zu erhalten sind, erklärt werden.

Von ungesättigten cyclischen Verbindungen mit Heteroatomen im Ring wurde bisher nur Benzofuran (XXXV) zuerst von *Natta* und Mitarbeitern (66) sowie von *Farina* und *Bessan* (20) und auch von *Takeda* u. a. (95) zu ditaktischen Polymeren polymerisiert. Äthylaluminiumdichlorid als Katalysator liefert bei  $-80$  bis  $-100^\circ\text{C}$  ein amorphes, optisch inaktives Polymeres. Nach den IR-Spektren dieses Polymeren sind keine olefinischen Kohlenstoffdoppelbindungen zu erkennen, die von einer Ringöffnung herrühren könnten, dagegen sind Banden gesättigter CH-Gruppen und Banden des aromatischen Ringes ausschließlich des

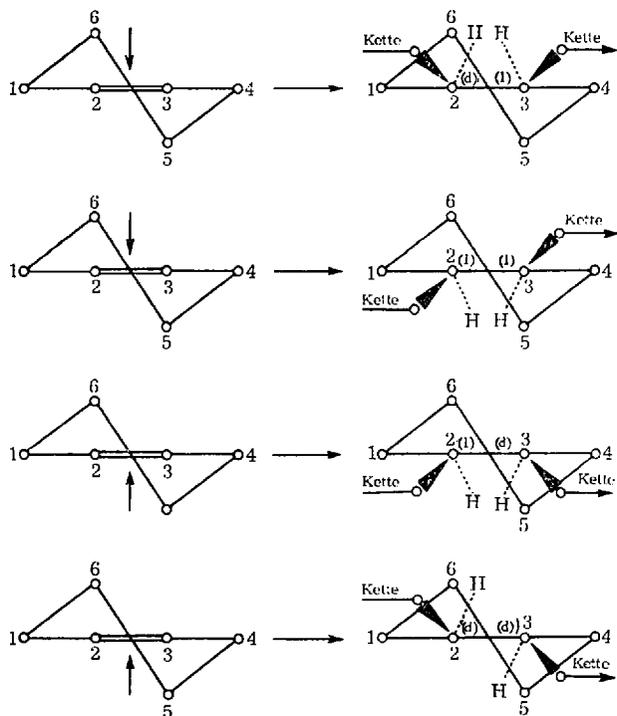
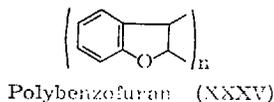


Abb. 18. Projektion von Cyclohexen auf eine Ebene senkrecht zur Ebene der Doppelbindung und schematische Darstellung der cis-Öffnung der Doppelbindung, nach *Natta* (48)

ortho-disubstituierten Typs vorhanden. Die Polymerisation des Benzofurans verläuft demnach über eine Addition der olefinischen Doppelbindung; die Polymeren enthalten also den Grundbaustein (66):



Bei der Verwendung optisch aktiver Katalysatoren aus Äthylaluminiumdichlorid und optisch aktiven Cokatalysatoren wie  $\beta$ -Phenylalanin, Camphersulfonsäure und Salzen davon, wie auch von Brucin, entstehen optisch aktive Polybenzofurane, die nach gründlicher Reinigung keine aus dem Katalysator stammenden asymmetrischen Endgruppen enthalten und eine hohe optische Aktivität in Lösung aufweisen. Das Vorzeichen der optischen Aktivität hängt vom verwendeten Katalysator

Tabelle 10. Di-taktische Polymere mit gleichartigen Stereocisomericentren aus ungesättigten cyclischen Monomeren

Strukturformel	Monomeres	Polymerisationsbedingungen	Taktizität	Lit.
XXVII	Inden	$\text{BF}_3$ -Ätherat + optisch aktive Co-katalysatoren (1- $\alpha$ -Methyl-benzylalkohol, Tosyl-L-Valin, Campher) in n-Hexan oder $\text{CHCl}_3$ bei 0° bzw. -80°C	disyndiotaktisch *	(84, 104)
XXVIII	1-Methylcyclopenten	wie bei Inden XXVII	disyndiotaktisch *	(84)
XXIX	4,5-Dihydro-2-methylfuran	wie bei Inden XXVII	disyndiotaktisch *	(84)
XXX	$\alpha$ -Angelicalacton	wie bei Inden XXVII	disyndiotaktisch *	(84)
XXXI	1-Cyanocyclopenten	anionisch	disyndiotaktisch *	(84)
XXXII	Accnaphthylene	anionisch und kationisch	threodisyndiotaktisch *	(104)
XXXIII	Cyclobuten	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{VCl}_4$ in n-Heptan $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{V}(\text{Acetylacetonat})_3$ in Toluol	erythro-diisotaktisch erythro-disyndiotaktisch	(14, 48, 52) (14, 48, 52)
XXXIV	Äthylen und Cyclopenten	$\text{RhCl}_3$ in Wasser bei 50°C	erythro-diisotaktisch	(53)
XXXV	Benzofuran	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{VCl}_4$ in n-Heptan bei -30°C; $\text{V}(\text{Acetylaceton})_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in Toluol bei -30°C $\text{AlCl}_3$ und (-)-Phenylalanin in Toluol bei -75°C $\text{AlCl}_3$ , $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und (-)-Menth-oxytriäthylzinn	erythro-diisotaktisch erythro-diisotaktisch  (diisotaktisch) optisch aktiv (diisotaktisch) optisch aktiv	(13, 55)  (20, 66) (95)

\* unter der Annahme einer trans-Öffnung der Doppelbindung nach (25) und (20).

ab: (-)- $\beta$ -Phenylalanin und (+)-Camphersulfonsäure als Cokatalysatoren liefern linksdrehende Polymere, Brucin dagegen ein rechtsdrehendes Polymeres. Die asymmetrische Synthese ist auf die orientierende Wirkung des asymmetrischen Gegenions zurückzuführen. Die besten Ergebnisse im Hinblick auf die asymmetrische Synthese werden mit dem Katalysator aus Aluminiumtrichlorid und  $\beta$ -Phenylalanin erhalten.

*Takeda* und Mitarbeiter (95) haben Benzofuran mit Hilfe eines optisch aktiven Katalysators aus Aluminiumtrichlorid, Triäthylzinnchlorid und (-)-Menthoxy-triäthylzinn ebenfalls zu optisch aktivem Polybenzofuran polymerisiert.

Die optisch aktiven Polybenzofurane konnten bisher nicht kristallin erhalten werden (20), so daß eine Bestimmung der Konfiguration mit Hilfe der Röntgenbeugung nicht möglich war. Wegen der optischen Aktivität der Polymeren kann jedoch nur eine diisotaktische Konfiguration in Frage kommen.

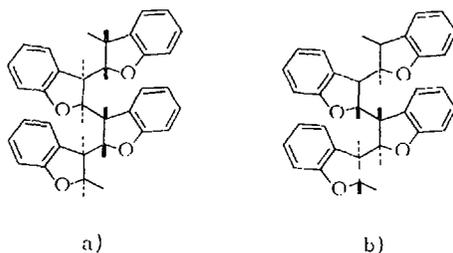


Abb. 19. Optisch aktives Polybenzofuran. a) erythro-di-isotaktische Konfiguration; b) threo-di-isotaktische Konfiguration

Im Polybenzofuran können die asymmetrischen Kohlenstoffatome nicht nach der Nomenklatur von *Cahn, Ingold* und *Prelog* (9) definiert werden, (*R*) bzw. (*S*), da die Sequenzregeln keinen relativen Vorrang der beiden Kettenatome, die an das fragliche Atom gebunden sind, ergeben: Das zum Sauerstoffatom  $\alpha$ -ständige Kettenatom ist an ein Wasserstoff-, ein Sauerstoffatom und an zwei Kohlenstoffatome gebunden, die identisch sind, aber verschiedenen Ringen angehören. *Farina* und *Bressan* (20) schlagen deshalb die Einführung einer neuen Regel vor: in polycyclischen Verbindungen, bei denen zwei Substituenten verschiedenen Ringen angehören, und die nach allen anderen Regeln identisch sind, hat der Substituent, der dem gleichen Ring angehört wie das betrachtete Atom, Vorrang vor dem Substituenten, der dem anderen Ring angehört.

### b) Gesättigte Ringe

Von gesättigten cyclischen Verbindungen sind bisher nur 1,2-disubstituierte Epoxide zu ditaktischen Polymeren polymerisiert worden.

Die Polymerisation von Buten-2-oxid (XXXVI) gelang *Vandenberg* (99, 100, 102) mit teilweise hydrolysierten Metallalkylen von Al, Zn oder Mg bei  $-78^{\circ}\text{C}$ . Reines trans-Buten-2-oxid polymerisiert rasch und quantitativ zu einem kristallinen Polymeren, während cis-Buten-2-oxid oder äquimolekulare Mischungen der cis-trans-Isomeren nur hochmolekulare, amorphe, gummiartige Polymere oder Copolymere liefern. Mit einem sterisch gehinderten Katalysator aus Aluminiumalkylen, Wasser und Acetylaceton wird auch cis-Buten-2-oxid bei  $65^{\circ}\text{C}$  in hoher Ausbeute in ein kristallines Polymeres überführt. Die beiden kristallinen Polymeren unterscheiden sich sowohl in ihren Löslichkeitseigenschaften wie in ihren Röntgen-Diagrammen. Optisch aktives D-(+)-Buten-2-oxid liefert bei der Polymerisation ein optisch inaktives Produkt, das mit dem Polymeren aus dem racemischen Gemisch des trans-Buten-2-oxids im kristallinen wie im geschmolzenen Zustand fast vollkommen identisch ist.

Der sterische Aufbau der Polymeren wurde von *Vandenberg* (102) durch chemischen Abbau aufgeklärt; als Abbauprodukte treten Mono- und Dibutylenglykole auf, in denen die Kohlenstoffatome dieselbe Konfiguration besitzen wie im ursprünglichen Polymeren. Kristallines Poly-(trans-buten-2-oxid) liefert meso-2,3-Butandiol und kristallines oder amorphes Poly-(cis-buten-2-oxid) racemisches 2,3-Butandiol. Die erhaltenen Dirole haben hinsichtlich ihres sterischen Aufbaus eine Reinheit von 99%. Bei den entsprechenden Dibutylenglykolen wurden dieselben sterischen Beziehungen gefunden. Daraus folgt eindeutig, daß beim Wachstumsschritt der Polymerisation eine Konfigurationsumkehr eintritt und daß beide Polymere di-isotaktisch sind. Das Poly-trans-buten-2-oxid hat wegen der Konfigurationsumkehr beim Wachstumsschritt die erythro-di-isotaktische Konfiguration und das Poly-cis-buten-2-oxid die threo-di-isotaktische Konfiguration.

Da die erythro-Konfiguration, die beim trans-Monomeren gebildet wird, eine meso-Form darstellt, ist es auch verständlich, daß bei der Polymerisation von optisch aktivem D-(+)-Buten-2-oxid ein optisch inaktives Polymeres erhalten wird.

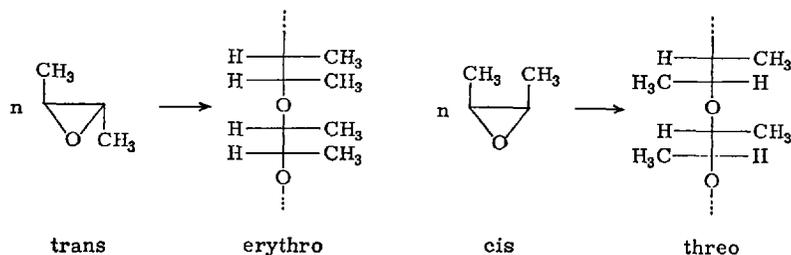


Abb. 20. Zusammenhang der Konfiguration von Monomerem und Polymerem bei der Polymerisation von cis- und trans-Buten-2-oxid; die Polymerisation erfolgt unter Konfigurationsumkehr

Tabelle 11. *Di-taktische Polymere mit gleichartigen Stereozentren aus gesättigten cyclischen Monomeren*

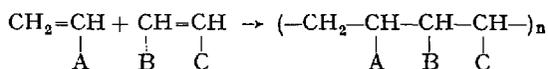
Strukturformel	Monomeres	Polymerisationsbedingungen	Taktizität	Lit.
XXXXVI	trans-Buten-2-oxid	teilweise hydrolysierte metallorganische Verbindung von Al, Zn, Mg bei $-78^{\circ}\text{C}$	erythro-di-isotaktisch	(99, 100, 102)
	cis-Buten-2-oxid	teilweise hydrolysierte Aluminiumalkyle und Acetylaceton	threo-di-isotaktisch	(102)
XXXXVII	Cyclohexenoxid	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in n-Hexan bei $78^{\circ}\text{C}$	threo-ditaktisch	(3)
XXXXVIII	Cyclopetenoxid	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in n-Hexan bei $-78^{\circ}\text{C}$	threo-ditaktisch	(3)
XXXXIX	Cycloheptenoxid	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in n-Hexan bei $-78^{\circ}\text{C}$	threo-ditaktisch	(3)
XL	Cyclohexensulfid	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in n-Hexan bei $+30^{\circ}\text{C}$	threo-ditaktisch	(3)

Die Polymerisation von alicyclischen Epoxiden wurde von *Bacskaï* (3) untersucht. Cyclohexenoxid (XXXVII), Cyclopentenoxid (XXXVIII) und Cycloheptenoxid (XXXIX) konnten mit Aluminiumtriäthyl in n-Hexan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  polymerisiert werden. Die Geschwindigkeit der Polymerisation nimmt in der Reihenfolge, wie die Epoxide genannt wurden, ab. Weder cis- noch trans-Cyclooctenoxid konnte in ein hochmolekulares Produkt überführt werden. Die Polymeren stellen nach ihren IR-Spektren polymere Äther dar. Die Wasserstoff-Kernresonanz-Untersuchung des Poly-cyclohexenoxids und der Vergleich mit cis- bzw. trans-Cyclohexandiol-1,2 zeigen, daß überwiegend eine trans-Verknüpfung der Cyclohexanringe vorliegt.



Ein analoger Aufbau wird auch für das Polycyclohexensulfid (XL) diskutiert, das auf demselben Wege wie die polymeren Äther erhalten werden kann; es muß nur eine höhere Reaktionstemperatur angewendet werden, weil das Cyclohexensulfid weniger reaktiv ist als die entsprechende Sauerstoff-Verbindung.

Polymere mit drei gleichartigen Stereoisomeriezentren im Grundbaustein wurden bis jetzt nicht beschrieben. Ein erfolgversprechender Syntheseweg ist die alternierende Copolymerisation einer Vinylverbindung und eines 1,2-disubstituierten Äthylens; *Schmitt* und *Schuerch* (83) haben so bereits ein optisch aktives Copolymeres aus optisch aktivem  $\alpha$ -Methylbenzylvinyläther und Maleinsäureanhydrid mit radikalischen Initiatoren hergestellt.



Zum Schluß sei daran erinnert, daß viele *in der Natur vorkommenden Polymere* ebenfalls taktisch sind und einen hohen Grad an Taktizität besitzen wie die mono-taktischen Vertreter Naturkautschuk und Balata oder die fünffach taktischen Polymeren, Cellulose und andere Polysaccharide.

### C. Taktizität und Reaktivität

Der Einfluß der Taktizität diastereischer Kohlenstoffatome auf die Reaktivität von Polymeren ist noch ungenügend erforscht. Es liegen nur wenige Arbeiten über hydrolytische, oxydative und komplexbildende

Reaktionen vor, welche aber die Charakteristika des chemischen Verhaltens von verschiedenen taktischen Polymeren erkennen lassen. Die Taktizität wird stets dann einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktion haben, wenn intramolekulare Wechselwirkungen die Reaktion regeln.

## I. Solvolysereaktionen

Die Solvolyse von Polymethacrylsäureestern und Polyacrylamiden verläuft nach einem Umsatz von etwa 3% autokatalytisch beschleunigt, woraus die katalytische Wirkung der gebildeten Säuregruppen auf die Solvolyse der noch vorhandenen Ester- bzw. Amid-Gruppen ersichtlich

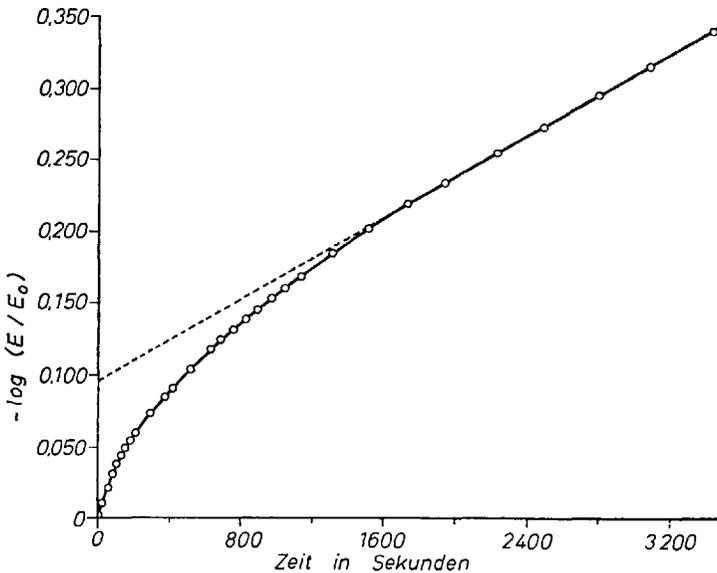


Abb. 21. Hydrolyse eines Copolymeren aus Methacrylsäure mit 1,83 Mol-% p-Nitrophenylmethacrylat bei 25°C und pH 4,10 nach *Morawetz* und *Gaetjens* (44)

ist (87). Die Solvolyse von Copolymeren aus Methacrylsäure und Methacrylsäureestern verläuft deutlich in zwei Stufen: ein Teil der verseifbaren Gruppen ist viel reaktiver und wird rasch abgespalten, der restliche Teil reagiert deutlich langsamer. *Morawetz* und *Gaetjens* (44) haben das zuerst an Copolymeren aus Methacrylsäure, die 1 bis 2% p-Nitrophenylmethacrylsäure enthielten, beobachtet, s. Abb. 21.

*Smets* und Mitarbeiter (41, 87–91) haben dieselbe Beobachtung auch von Copolymeren aus Methacrylsäure und anderen Methacrylsäureestern und von Copolymeren aus Acrylsäure und Acrylamiden beschrieben. Die in den Copolymeren bereits vorhandenen Carboxyl-Gruppen bewirken eine intramolekulare Katalyse auf die noch zu hydrolysierenden Gruppen. Die intramolekulare katalytische Wirkung von Carboxyl-Gruppen auf die Verseifung von Estergruppen geht aus folgendem Experiment eindeutig hervor: Ein wasserlösliches Polymeres aus Methacrylsäuremethylester und N-Vinylpyrrolidon hydrolysiert in Gegenwart von Essigsäure bzw. Polymethacrylsäure bei gleichem Neutralisationsgrad 100 mal langsamer als ein Copolymeres aus Methacrylsäure und Methacrylsäuremethylester, wenn in beiden Fällen zu Beginn gleich viel Säure- und Ester-Gruppen vorhanden sind (41).

Für die intramolekulare rasche Reaktion bei der Hydrolyse von Poly-N,N-dimethylacrylamid findet *Chapman* (10) eine Aktivierungsenergie von 22,6 kcal, während die Aktivierungsenergie für die langsam verlaufende durch  $H_3O^+$ -Ionen von außen katalysierte Reaktion 29 kcal beträgt.

Die intramolekulare Katalyse kann aber nicht erklären, warum Copolymere mit der gleichen Zusammensetzung verschieden schnell hydrolysieren. Ein synthetisches Copolymeres mit 60 Mol-% Säure wird zuerst rasch, dann sehr viel langsamer hydrolysiert und der Umsatz steigt nicht viel über 72% Säuregruppen hinaus an. Ein synthetisiertes Copolymeres

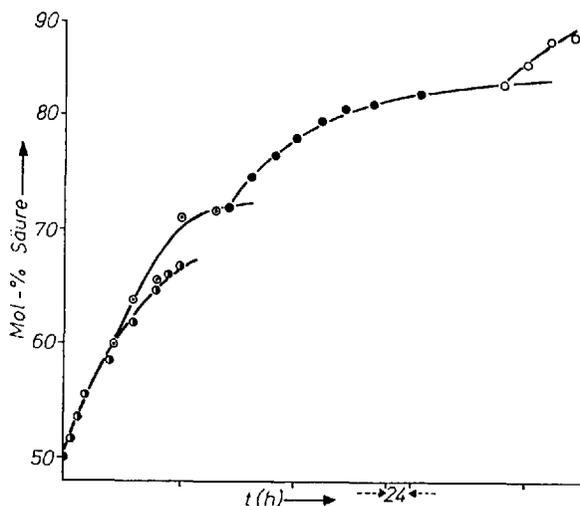


Abb. 22. Hydrolyse von Methacrylsäuremethacrylat-Copolymeren verschiedener Zusammensetzung nach *Smets* (87). ● 50 Mol-% Säure, ⊙ 60 Mol-% Säure, ● 72 Mol-% Säure, ○ 80 Mol-% Säure

mit 72 Mol-% Säure hydrolysiert anfangs rasch und bedeutend schneller als das Polymere, das ursprünglich 60 Mol-% Säure enthielt und zu einem Säuregehalt von 72 Mol-% hydrolysiert wurde. Abb. 22 gibt dafür mehrere Beispiele an. Zur Klärung dieses Verhaltens wurden von *Smets* (87) stereochemische Einflüsse herangezogen.

*Glavis* (28) hat bei der Hydrolyse von verschiedenen taktischen Polymethacrylaten festgestellt, daß isotaktisches Polymethylmethacrylat schneller hydrolysiert als das syndiotaktische Polymere. *Smets* und *de Loecker* (91) sowie *Smets* und *van Humbeeck* (89) fanden bei isotaktischem Polymethylmethacrylat auch einen höheren Umsatz als bei konventionellem Polymeren, das radikalisch bei 60°C hergestellt wurde.

Poly-N,N-dimethylacrylamide verhalten sich analog wie die Polymethylmethacrylate. Nach *Chapman* (10) sowie *Butler* und Mitarbeiter (8) hydrolysiert das taktische Polymere rascher als das ataktische (s. Abb. 23).

Während bei der Hydrolyse von verschiedenen Polyvinylacetaten keine Unterschiede bezüglich der Stereoregularität festzustellen sind (22), haben *Fujii* und Mitarbeiter (23) bei der Hydrolyse von Polyvinylacetalen gefunden, daß die Hydrolyse um so leichter erfolgt, je höher der syndiotaktische Anteil des Polyvinylalkohols ist. Die Autoren haben diese Beobachtung an niedermolekularen Modellverbindungen überprüft. Acetale von racemischem Pentandiol-2,4 (syndiotaktisches Modell) werden leichter hydrolysiert als Acetale von meso-Pentandiol-2,4 (isotaktisches Modell).

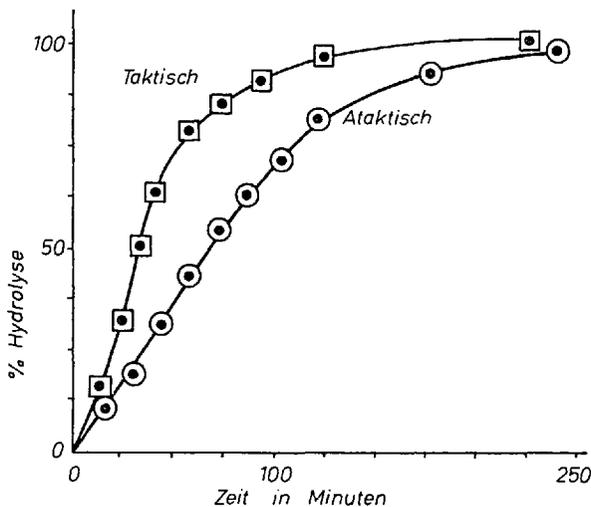


Abb. 23. Saure Hydrolyse von isotaktischem und ataktischem Poly-N,N-dimethylacrylamid bei 120°C, nach *Butler*, *Thomas* und *Tyler* (8)

## II. Oxydationsreaktionen

Unterschiede in der Reaktivität von verschiedenen taktischen Polymeren bei Oxydationsreaktionen wurden von *Dulog, Radlmann* und *Kern* (16, 17) bei der Oxydation von verschiedenen taktischen Poly- $\alpha$ -olefinen beschrieben. Verschieden taktische Polymere zeigen einen Unterschied der Kinetik der Autoxydation. Die Sauerstoff-Aufnahme von isotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem Polypropylen sowie von isotaktischem und ataktischem Polybutylen-1 ist im Anfangsverlauf der Reaktion autokatalytisch beschleunigt. Die isotaktischen Poly- $\alpha$ -olefine zeigen eine andere Art der Autokatalyse als die ataktischen Polymeren und das syndiotaktische Polypropylen. Bei den isotaktischen Poly- $\alpha$ -olefinen ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme proportional der bereits aufgenommenen Sauerstoff-Menge, während bei den ataktischen Poly- $\alpha$ -olefinen und beim syndiotaktischen Polypropylen die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme proportional der Wurzel aus der bereits aufgenommenen Sauerstoff-Menge ist (s. Abb. 24).

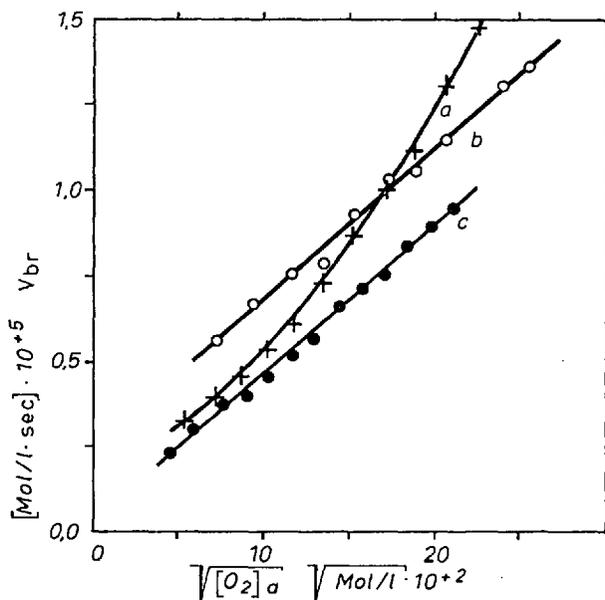


Abb. 24. Kinetik der Autoxydation von Polypropylenen bei 135°C  
 a) 1,8 g isotaktisches Polypropylen in 20 ml Trichlorbenzol (+)  
 b) 1,8 g ataktisches Polypropylen in 20 ml Trichlorbenzol (O)  
 c) 1,8 g syndiotaktisches Polypropylen in 20 ml Trichlorbenzol (●)  
 Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ( $v_{br}$ ) in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der aufgenommenen Sauerstoff-Menge ( $[O_2]_a$ ), nach *Dulog, Radlmann* und *Kern* (16, 17)

Diese Unterschiede in der Kinetik der Sauerstoff-Aufnahme beruhen eindeutig auf Taktizitätsunterschieden, da keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht festgestellt werden konnte und kein Einfluß der Kristallinität wirksam sein konnte, weil die Polymeren in Lösung autoxydiert wurden.

Analoge kinetische Beziehungen sind von niedermolekularen Verbindungen her bekannt. *Dulog, Radlmann* und *Kern* (16) diskutieren das Verhalten der Polymeren auf Grund des bekannten Reaktionsmechanismus der Autoxydation niedermolekularer Verbindungen (4, 15). Ataktische Poly- $\alpha$ -olefine und syndiotaktisches Polypropylen zeigen das übliche kinetische Verhalten der Autoxydation CH-aktiver niedermolekularer Verbindungen. Dabei erfolgt die Auslösung der Radikalkettenreaktion durch einen monomolekularen Zerfall von Hydroperoxid-Gruppen, die während des Autoxydationsvorganges gebildet werden. Isotaktische Poly- $\alpha$ -olefine geben durch ihr abweichendes Verhalten zu erkennen, daß die Auslösung der Radikalkettenreaktion durch die Wechselwirkung zweier Hydroperoxid-Gruppen verursacht werden muß. Die Autoxydation isotaktischer Poly- $\alpha$ -olefine muß daher so verlaufen, daß bevorzugt an benachbarten tertiären CH-Bindungen Hydroperoxid-Gruppen gebildet werden, denn sonst wäre eine gegenseitige Wechselwirkung der Hydroperoxid-Gruppen bei den kleinen Umsätzen und in den verdünnten Lösungen kaum denkbar.

Neben dem unterschiedlichen kinetischen Verhalten der verschiedenen taktischen Poly- $\alpha$ -olefine wurden auch Unterschiede in den Bruttoaktivierungsenergien der Autoxydation während der autokatalytischen Anfangsperiode der Reaktion festgestellt (s. Tab. 12). Das isotaktische Polypropylen hat eine kleinere Aktivierungsenergie als das syndiotaktische bzw. das ataktische Polypropylen; isotaktisches Polybutylen-1 hat eine geringere Aktivierungsenergie als ataktisches Polybutylen-1. Polyäthylen-Fractionen verschiedener Molekulargewichte, die sich an unterschiedlichen Löslichkeiten erkennen lassen, haben nahezu gleiche Aktivierungsenergien.

Die Oxydation der isotaktischen Poly- $\alpha$ -olefine erfolgt zu Beginn der Reaktion, also leichter als die Autoxydation der ataktischen bzw. syndiotaktischen Polymeren.

Bei der Autoxydation von Polyepoxiden haben *Dulog* und *Storck* (18) dann ebenfalls unterschiedliche Bruttoaktivierungsenergien der verschieden taktischen Polymeren gefunden (s. Tab. 12). Auffallend ist, daß die isotaktischen Polyepoxide stets größere Aktivierungsenergien besitzen als die zugehörigen ataktischen Polyepoxide, während bei den Poly- $\alpha$ -olefinen die isotaktischen Polymeren kleinere Aktivierungsenergien zeigen als die ataktischen Polymeren. Eine mögliche Erklärung für den

Unterschied der Autoxydation der isotaktischen Poly- $\alpha$ -olefine und der isotaktischen Polyepoxide kann in der verschiedenen räumlichen Anordnung der Substituenten entlang der Polymerkette gesucht werden; bei den isotaktischen Poly- $\alpha$ -olefinen stehen die Substituenten und damit die reaktiven CH-Bindungen an jedem zweiten Atom der Polymerkette, während bei den Polyepoxiden die Substituenten und damit die reaktiven CH-Bindungen an jedem dritten Atom der Polymerkette stehen.

Tabelle 12. *Bruttoaktivierungsenergien ( $E_A$ ) bei der Autoxydation von Polyolefinen und Polyepoxiden in Trichlorbenzol-lösung nach Dulog, Radlmann und Kern (16, 17) und Dulog und Storck (18)*

Polymere	$E_A$ [kcal Mol]
isotaktisches Polypropylen	20
syndiotaktisches Polypropylen	27
ataktisches Polypropylen	27
isotaktisches Polybutylen-1	28
ataktisches Polybutylen-1	36
ätherunlösliches Polyäthylen	36
ätherlösliches Polyäthylen	37
isotaktisches Polypropylenoxid	22,3
ataktisches Polypropylenoxid	15,2
isotaktisches Polybutylen-1-oxid	23,0
ataktisches Polybutylen 1-oxid	15,6
isotaktisches Polystyroloxid	25,0
ataktisches Polystyroloxid	16,5
Polyäthylenoxid „Polywachs 6000“	35,0
Polyäthylenoxid „Polywachs 12000“	34,5

### III. Komplexbildung

Eine Abhängigkeit einer Komplexbildung von der Taktizität von Makromolekülen wurde mit Klarheit erst in zwei Fällen beschrieben. *Morawetz* und Mitarbeiter (78) haben die Komplexbildung von zweiwertigen Kupfer- und Magnesium-Ionen mit isotaktischer und syndiotaktischer Polymethacrylsäure durch Messung von Dialysegleichgewichten verfolgt und gefunden, daß isotaktische Polymethacrylsäure eine etwa dreimal größere Affinität zu Kupfer-Ionen hat als das syndiotaktische Polymere. Syndiotaktische Polymethacrylsäure besitzt eine größere Affinität zu Magnesium-Ionen als das isotaktische Polymere

(s. Tab. 13). Das Komplexbindungsvermögen wird durch die Bindungskonstante ( $K_b$ ) ausgedrückt und diese ist proportional der Konzentration der gebundenen Ionen ( $M_b^{2+}$ ) und umgekehrt proportional dem Produkt aus der Konzentration der freien Ionen ( $M_f^{2+}$ ) und der Konzentration der ionisierten Carboxyl-Gruppen ( $(COO^-)_p$ ) des Polymeren, s. Gl. (1).

$$K_b = \frac{[M_b^{2+}]}{[M_f^{2+}] [COO^-]_p} \quad (1)$$

Tabelle 13. Bindungskonstante ( $K_b$ ) von zweiwertigen Kationen für isotaktische und syndiotaktische Polymethacrylsäure (PMA) nach O'Neill, Loebel, Kandarian und Morawetz (78)

Kation	Zusatz- elektrolyt	Ionisations- grad PMA	$K_b$	
			isotakt. PMA	syndiotakt. PMA
$Cu^{2+}$	$KNO_3$ 1 m	0,5	13400	3600
		0,6	13700	4000
		0,7	14400	4900
		0,8	15900	4800
		0,9	18000	6100
$Mg^{2+}$	NaBr 0,04 m	0,25	14	15
		0,50	14	32
		0,75	9	24

Die Unterschiede in dem Komplexbindungsvermögen verschieden taktischer Polymethacrylsäuren werden von den Autoren auf die Art der Komplexbindung der Ionen und die räumlichen Anordnungsmöglichkeiten der Polymethacrylsäuren zurückgeführt.  $Cu^{2+}$  bildet bevorzugt kovalente Komplexe mit wohl definierter Geometrie, die bei der isotaktischen Polymethacrylsäure weit besser gegeben sind als bei der syndiotaktischen Polymethacrylsäure.  $Mg^{2+}$  bildet bevorzugt ionische Komplexe mit weniger stark ausgeprägten sterischen Beziehungen, die bei syndiotaktischer Polymethacrylsäure räumlich günstiger sind.

Eine andere Komplexbildung auf Grund des verschiedenen taktischen Aufbaus von Makromolekülen haben *Liquori* und Mitarbeiter (40) beschrieben. Isotaktisches und syndiotaktisches Polymethylmethacrylat bilden in polaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid und Acetonitril untereinander einen Komplex, wenn das Verhältnis von isotaktischem zu syndiotaktischem Polymeren 1:2 ist. Dieser Komplex wurde durch Trübungsmessungen und Messungen der optischen Dichte nachgewiesen. Die Autoren haben durch Eindunsten entsprechender Lösungen feste Komplexe hergestellt und aus den Röntgendiagrammen von

Fasern eine Struktur dieser Komplexe ermittelt. Das isotaktische Polymere ist danach *helixförmig* in parallel nebeneinander liegenden Wendeln angeordnet und in den darüber und darunter zu denkenden Ebenen befindet sich das syndiotaktische Polymere in Form gestreckter Ketten; die syndiotaktischen Molekülketten liegen schräg zu den isotaktischen Molekülwendeln (40).

Weitere Untersuchungen über die Beziehung von Taktizität und Reaktivität werden viele Besonderheiten der Polymerchemie zu verstehen gestatten, wenn detailliertere Aussagen über die intramolekulare Beeinflussung der reagierenden Gruppen möglich sind. Auch das Studium von Polymeren mit di- oder mehrfach taktischen Konfigurationen bei chemischen Umsetzungen, ein Gebiet welches noch nicht bearbeitet wurde, dürfte eine größere Klarheit in das Verhalten von Makromolekülen bei chemischen Reaktionen bringen.

## Literatur

1. *Alfrey, T., A. Bartovics, and H. Mark*: Comparative Osmotic and Viscosity Measurements with Polystyrene Fractions. *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 2319 (1943).
2. *Arcus, C. L.*: Stereoisomerism of Addition Polymers. Part I. The Stereochemistry of Addition and Configurations of Maximum Order. *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 2801. The Stereoisomerism of Addition Polymers. Part II. Configurations of Maximum Order from Altering Copolymerisation. The Requirements for Optical Activity in Polymers. *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 1189.
3. *Bacskaï, R.*: Polymerization of Alicyclic Epoxides with Aluminium Alkyl Catalysts. *J. Polymer Sci. A* **1**, 2777 (1963).
4. *Bateman, L.*: Olefinic Oxidation. *Quart. Rev.* **8**, 147 (1954).
5. *Bawn, C. E. H., and A. Ledwith*: Stereoregular Addition Polymerization. *Quart. Rev.* **16**, 361 (1962).
6. *Bier, G.*: Polypropylen. *Kunststoffe* **48**, 354 (1958).
7. *Bovey, F. A., and G. V. D. Tiers*: The High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Polymers. *Fortschr. Hochpolymeren-Forsch.* **3**, 139 (1963).
8. *Buller, K., P. R. Thomas, and G. J. Tyler*: Stereospecific Polymerizations of Some Polar Vinyl Monomers. *J. Polymer Sci.* **48**, 357 (1960).
9. *Cahn, R. S., C. K. Ingold, and V. Prelog*: The Specification of Asymmetric Configuration in Organic Chemistry. *Experientia [Basel]* **12**, 81 (1956).
10. *Chapman, C. B.*: Determination of Tacticity Constants from Hydrolytic Measurements. *J. Polymer Sci.* **45**, 237 (1960).
11. *Cooper, W.*: Stereospecific Polymerization in *Progress in High Polymers*, Bd. 1, S. 279, Heywood and Comp., London 1961.
12. *Corradini, P., and P. Ganis*: X-Ray Study of the Structure of the Alternated Copolymer Ethylene-cis-butene-2. *Makromolekulare Chem.* **62**, 97 (1963).

13. *Dall'Asta, G.*, u. *G. Mazzanti*: Reaktivität verschiedener Cycloolefine bei der anionischen koordinierten Copolymerisation mit Äthylen. Makromolekulare Chem. *67*, 178 (1963).
14. — *G. Natta*, and *L. Porri*: Anionic-Coordinated Polymerization of Cyclobutene. Makromolekulare Chem. *56*, 224 (1962).
15. *Dulog, L.*: Primärschritt der Autoxydation. *Chimia* *19*, 158 (1965).
16. — *E. Radlmann* u. *W. Kern*: Über die Autoxydation gesättigter makromolekularer Kohlenwasserstoffe. Makromolekulare Chem. *60*, 1 (1963).
17. — — — Über die Autoxydation des syndiotaktischen Polypropylens. Makromolekulare Chem. *80*, 67 (1964).
18. — u. *G. Storch*: Die Oxydation von Polyeoxiden mit molekularem Sauerstoff. Makromolekulare Chem. *91*, 50 (1966).
19. *Eliel, E. L.*: Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw Hill Book Comp. Inc., New York 1962, S. 16 oder Lehrbücher der organischen Chemie.
20. *Farina, M.*, and *G. Bressan*: Optically Active Polymers: Some New Results and Remarks on the Asymmetric Polymerization of Benzofuran. Makromolekulare Chem. *61*, 79 (1963).
21. — *M. Peraldo* u. *G. Natta*: Cyclische Verbindungen als konfigurative Modelle sterisch regelmäßiger Polymerer. *Angew. Chem.* *77*, 149 (1965).
22. *Fujii, K.*, *J. Ukida*, and *M. Matsumoto*: Hydrolysis of Poly(vinyl acetate)s of various Tacticities. *J. Polymer Sci. B* *1*, 687 (1963).
23. — — — Hydrolysis of Polyvinyl Acetals Derived from Polyvinyl Alcohols of Various Tacticities. Makromolekulare Chem. *65*, 86 (1963).
24. *Ganis, P.*: *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Cl. Sci. fisiche Mat. Natur.* (8) *34*, 250 (1963); zitiert nach: *Chem. Zbl.* *136*, 50—1150 (1965).
25. *Garrett, B. S.*, *W. E. Goode*, *S. Gratch*, *J. F. Kincaid*, *C. L. Levesque*, *A. Spell*, *J. D. Stroupe*, and *J. D. Watanabe*: Crystalline Poly(alkyl acrylates). *J. Amer. chem. Soc.* *87*, 1007 (1959).
26. *Gaylord, N. G.*, and *H. F. Mark*: Linear and Stereoregular Addition Polymers. Interscience Publishers Inc., New York 1959.
27. *Giannini, U.*, *M. Cambini*, and *A. Cassata*: Stereospecific Polymerization of 1-Cyano butadiene-1,3. Makromolekulare Chem. *61*, 246 (1963).
28. *Glavis, F. J.*: Hydrolysis of Crystallizable Poly(methylmethacrylate). *J. Polymer Sci.* *36*, 547 (1959).
29. *Hatz, R.*: Stereoreguläre und optisch aktive Polymere. *Chemiker-Ztg.* *88*, 855, 887 (1964).
30. *Heck, R. F.*, and *D. S. Breslow*: Crystalline Polymers from Alkyl Propenyl Ethers. *J. Polymer Sci.* *41*, 520 (1959).
31. — — Crystalline Poly(1-Methoxybutadien). *J. Polymer Sci.* *41*, 521 (1959).
32. *Hopff, H.*: Polyolefine. *Kunststoffe* *50*, 14 (1960).
33. — u. *H.-G. Elias*: Stereospezifische Polymerisation. *Chimia* *15*, 479 (1961).
34. *Huggins, M. L.*: Dependence of Polymer Properties on Temperature of Polymerization. *J. Amer. chem. Soc.* *66*, 1991 (1944).
35. — *G. Natta*, *V. Desreux* u. *H. Mark*: Nomenklaturbericht über sterische Anordnung in Hochpolymeren. Makromolekulare Chem. *82*, 1 (1965). Report on Nomenclature Dealing with Steric Regularity in High Polymers. *J. Polymer Sci.* *56*, 153 (1962).
36. *Ikeda, S.*, *A. Yamamoto*, and *H. Tanaka*: Stereoregulated Polydeuteroethylene I. *J. Polymer Sci. A* *1*, 2925 (1963).
37. *Kern, W.*, u. *D. Braun*: Stereospezifische Polymerisation in homogenem Medium. *Chemiker-Ztg.* *87*, 799 (1963).

38. — u. R. C. Schulz in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*, herausgegeben von E. Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, Bd. 14/1, S. 12.
39. *LeFebvre, G.*, and *F. Dawans*: 1,3-Cyclohexadien Polymers, Part I. Preparation and Aromatization of Poly-1,3-cyclohexadien. *J. Polymer Sci. A 2*, 3277 (1964).
40. *Liquori, A. M.*, *G. Anzunico, V. M. Coiro, M. D'Alagni, P. de Santis*, and *M. Savino*: Complementary Stereospecific Interaction Between Isotactic and Syndiotactic Polymer Molecules. *Nature [London]* 206, 358 (1965).
41. *DeLoecker, W.*, and *G. Smets*: Hydrolysis of Methacrylic Acid — Methyl Methacrylate Copolymers. *J. Polymer Sci.* 40, 203 (1959).
42. *Michelotti, F. W.*, and *W. P. Keaveney*: Coordinated Polymerization of the Bicyclo[2,2,1]-heptene-2 Ring System in Polar Media. Paper presented at New York Meeting Sep. 1963, Amer. chem. Soc. Division of Polymer Chem. Polymer Preprints Vol. 4, No. 2, 293.
43. *Miyazawa, T.*, and *Y. Ideguchi*: cis-Opening Polymerization of Propylene as Revealed by Infrared Analyses of Diisotactic Poly(propylene-1d<sub>1</sub>). *J. Polymer Sci. B 1*, 389 (1963).
44. *Morawetz, H.*, and *E. Gaetjens*: A Kinetic Approach to the Characterization of the Microtacticity of a Polymer Chain. *J. Polymer Sci.* 32, 526 (1958).
45. *Natta, G.*: Stereospezifische Katalysen und isotaktische Polymere. *Angew. Chem.* 68, 393 (1956); *Isotactic Polymers. Chem. and Ind.* 1957, 1520; *Une Nouvelle Classe de Polymers d' $\alpha$ -Olefines ayant une Régularité de Structure Exceptionnelle. J. Polymer Sci.* 16, 143 (1955).
46. — Progress in the Stereospecific Polymerization. *Makromolekulare Chem.* 35, 94 (1960).
47. — Stereospecific Polymerizations. *J. Polymer Sci.* 48, 219 (1960).
48. — Stereospezifische Polymerisationen cyclischer Monomere. *Experientia* 19, 609 (1963).
49. — Von der stereospezifischen Polymerisation zur asymmetrischen autokatalytischen Synthese von Makromolekülen. *Angew. Chem.* 76, 553 (1964).
50. — *P. Corradini*, and *P. Ganis*: X-Ray Study of Some Isotactic Substituted Poly-Carboalkoxybutadienes. *J. Polymer Sci. A 3*, 11 (1965).
51. *G. Dall'Asta, G. Mazzanti, V. Giannini* u. *S. Cesca*: Stereospezifische Polymerisation von Vinyläthern. *Angew. Chem.* 71, 205 (1959).
52. — — — and *G. Motroni*: Stereospecific Polymerization of Cyclobutene. *Makromolekulare Chem.* 69, 163 (1963).
53. — — and *G. Motroni*: Coordinated Polymerization of Cyclobutene in the Presence of the Aqueous  $\text{RhCl}_3$  Catalytic System. *J. Polymer Sci. B 2*, 349 (1964).
54. — — *G. Mazzanti, J. Pasquon, A. Valvassori*, and *A. Zambelli*: Ethylene-Butene-2 Alternating Crystalline Copolymers. *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3343 (1961).
55. — — — — — Crystalline Alternating Ethylene-Cyclopentene Copolymers and Other Ethylene-Cycloolefine Copolymers. *Makromolekulare Chem.* 54, 95 (1962).
56. — — and *L. Porri*: Polymerization of Cyclobutene and of 3-Methylcyclobutene by  $\text{RuCl}_3$  in Polar Protic Solvents. *Makromolekulare Chem.* 81, 253 (1965).
57. — and *F. Danusso*: Nomenclature Relating to Polymers Having Sterically Ordered Structure. *J. Polymer Sci.* 34, 3 (1959).

58. — *M. Farina, P. Corradini, M. Peraldo, M. Donati, and P. Ganis*: Tri-tatti Polimeri. *Chim. e Ind. [Milano]* **42**, 1361 (1960); zitiert nach C. A. **55**, 24088h (1961).
59. — — *M. Donati, and M. Peraldo*: Asymmetric synthesis of polytactic polymers. *Chim. e Ind. [Milano]* **42**, 1363 (1960); zitiert nach C. A. **55**, 24089a (1961).
60. — — — Anionic Catalytic Systems for Asymmetric Synthesis of Polymers. *Makromolekulare Chem.* **43**, 251 (1961).
61. — — u. *M. Peraldo*: *Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis., Mat. Nat.* (8) **25**, 424 (1958).
62. — — — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) **25**, 424 (1958); zitiert nach (63).
63. — — — Diisotaktische Polymere. *Makromolekulare Chem.* **38**, 13 (1960).
64. — — — Proposed Nomenclature for Di-isotactic Polymers. *J. Polymer Sci.* **43**, 289 (1960).
65. — — — *Chim. e Ind. [Milano]* **42**, 255 (1960); zitiert nach C. A. **54**, 16004d (1960).
66. — — — and *G. Bressan*: Asymmetric Synthesis of Optically Active Di-isotactic Polymers from Cyclic Monomers. *Makromolekulare Chem.* **43**, 68 (1961).
67. — and *J. Pasquon*: The Kinetics of the Stereospecific Polymerization of  $\alpha$ -Olefins. *Advances in Catalysis XI*, 1 (1959), Academic Press, New York.
68. — — and *A. Zambelli*: Stereospecific Catalysts For The Head-To-Tail Polymerization of Propylene To A Crystalline Syndiotactic Polymer. *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1488 (1962).
69. — *M. Peraldo, M. Farina, and G. Bressan*: Di-isotactic Polymers of cis- and trans- $\beta$ -Chloro-Vinyl Ethers and Factors Determining their Steric Configurations. *Makromolekulare Chem.* **55**, 139 (1962).
70. — and *L. Porri*: Mechanism of the Polymerization of 1,3-Pentadiene to Give Polymers with an Isotactic or Syndiotactic cis-1,4-Structure. *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis. Mat. Nat.* **37**, 9 (1964); zitiert nach C. A. **62**, 14829f (1965).
71. — — *A. Carbonaro, F. Ciampelli, and G. Allegra*: Polymer of 1,3-Pentadiene with a cis-1,4-Syndiotactic Structure. *Makromolekulare Chem.* **51**, 229 (1962).
72. — — *P. Corradini, G. Zanini, and F. Ciampelli*: Isotactic trans-1,4-Polymers of 1,3-Pentadiene. *J. Polymer Sci.* **51**, 463 (1961).
73. — — and *M. C. Gallazi*: trans-1,4 isotactic Polymers of 1,3-Alkadienes. *Chim. e Ind. [Milan]* **46**, 1158 (1964); zitiert nach C. A. **62**, 5346a (1965).
74. — — *G. Stoppa, G. Allegra, and F. Ciampelli*: Isotactic cis-1,4 Poly(1,3-pentadiene). *J. Polymer Sci. B* **1**, 67 (1963).
75. — — and *S. Valenti*: Synthesis of Optically Active cis-1,4-Poly(1,3-Pentadiene) by Asymmetric Induction. *Makromolekulare Chem.* **67**, 225 (1963).
76. — *A. Zambelli, G. Lanzi, J. Pasquon, E. R. Mognaschi, A. L. Segre, and P. Centola*: Polymerization of Propylene to Syndiotactic Polymer. Part I. Valence of Active Vanadium in the Catalytic Systems. *Makromolekulare Chem.* **87**, 161 (1965).
77. *Newman, M. S.*: *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1956, S. 10.
78. *O'Neill, J. J., E. M. Loebel, A. Y. Kandanian, and H. Morawetz*: Dependence of the Association of Poly(methacrylic Acid) with Divalent Cations on the Stereoregularity of the Polymers. *J. Polymer Sci. A* **3**, 4201 (1965).

79. *Perego, G., and I. Bassi*: The Crystal Structure of Isotactic trans-1,4-Poly-1-ethyl-butadiene. *Makromolekulare Chem.* **67**, 198 (1963).
80. *Pino, P.*: Optical Active Addition Polymers. *Adv. Polymer Sci.* **4**, 393 (1965).
81. *Rinehart, R. E., H. P. Smith, H. S. Witt, and H. Romeyn jr.*: The Preparation of trans-1,4 Polybutadiene by Rhodium Salts in Solution. *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4864 (1961). The Use of Rhodium Salts as Catalysts for the Polymerization of Butadiene. *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4145 (1962).
82. *Schildknecht, C. E., S. T. Gross, H. R. Davidson, J. M. Lambert, and A. O. Zoss*: Polyvinyl Isobutyl Ethers. *Ind. Engng. Chem.* **40**, 2104 (1948); *Schildknecht, C. E., S. T. Gross, and A. O. Zoss*: Isomerism in Vinyl and Related Compounds. *Ind. Engng. Chem.* **41**, 1998 (1949).
83. *Schmitt, G. J., and C. Schuerch*: Synthesis of Optically Active Vinyl Polymers by Asymmetric Induction. II. *J. Polymer Sci.* **45**, 313 (1960).
84. — — The Ionic Polymerization of Cyclic Olefins Using Optically Active Gegen Ions. *J. Polymer Sci.* **49**, 287 (1961).
85. *Schuerch, C., W. Fowells, A. Yamada, F. A. Bovey, F. P. Hood, and E. W. Anderson*: Stereospecificity in the Anionic Polymerization of Isopropyl Acrylate. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4481 (1964).
86. *Schulz, R. C., u. E. Kaiser*: Synthesen und Eigenschaften von optisch aktiven Polymeren. *Adv. Polymer Sci.* **4**, 236 (1965).
87. *Smets, G.*: Chemische Reaktionen und Mikrotaktizität von Hochpolymeren. *Angew. Chem.* **74**, 337 (1962).
88. — and *A. M. Hesbain*: Hydrolysis of Poly acrylamide and Acrylic acid — Acrylamide Copolymers. *J. Polymer Sci.* **40**, 217 (1959).
89. — and *W. van Humbeeck*: Reaction Kinetics and Tacticity of Macromolecules. II. Acrylic Acid Copolymers. *J. Polymer Sci. A* **1**, 1227 (1963).
90. — and *W. de Loecker*: Alkaline Hydrolysis of Methacrylic Acid — Ester Copolymers. *J. Polymer Sci.* **41**, 375 (1959).
91. — — Reaction Kinetics and Tacticity of Macromolecules. I. Methacrylic Acid — Ester Copolymers. *J. Polymer Sci.* **45**, 461 (1960).
92. *Staudinger, H.*: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer Verlag, Berlin, Wien 1932, S. 114, 165.
93. *Stille, J. K.*: Polymerization of Olefins by Complex Metal Catalysts. *Chem. Rev.* **58**, 541 (1958).
94. *Tadokoro, H., M. Ukita, M. Kobayashi, and S. Murahashi*: Molecular Structures of the Di-isotactic Polymers Prepared from trans- and cis-1-Deuteropropylenes. *J. Polymer Sci. B* **1**, 405 (1963).
95. *Takeda, Y., Y. Hayakawa, T. Fueno, and J. Furuhashi*: Studies on the Mechanism of the Stereospecific Polymerization: Asymmetric-induction Polymerization of Benzofuran by Use of Optically Active Organo-stannic Compounds. *Makromolekulare Chem.* **83**, 234 (1965).
96. *Tasumi, M., T. Shimanuchi, H. Tanaka, and S. Ikeda*: Stereoregulated Polydeuteroethylene II. *J. Polymer Sci. A* **2**, 1607 (1964).
97. *Truett, W. L., D. R. Johnson, J. M. Robinson, and B. A. Montague*: Poly norbornene by Coordination Polymerization. *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2337 (1960).
98. *Vandenberg, E. J.*: Organometallic Catalysts for Polymerising Mono-substituted Epoxides. *J. Polymer Sci.* **47**, 486 (1960).

99. — High Polymers from Symmetrical Disubstituted Epoxides. *J. Polymer Sci.* *47*, 489 (1960).
100. — Crystalline Polymers of the 2,3-Epoxybutanes-Structure and Mechanism Aspects. *J. Amer. chem. Soc.* *83*, 3538 (1961).
101. — The Stereoregular Polymerization of Vinyl Ethers with Transition Metal Catalysts. *J. Polymer Sci. C* *1*, 207 (1963).
102. — Some Mechanism Aspects of Epoxide Polymerisation. Stereochemical Structure of the Crystalline Polymers from the 2,3-Epoxybutanes. *J. Polymer Sci. B* *2*, 1085 (1964).
103. — *R. F. Heck*, and *D. S. Breslow*: Crystalline Vinyl Ether Polymer. *J. Polymer Sci.* *47*, 519 (1959).
104. *Yamada, A., M. Yanagita*, and *E. Kobayashi*: Stereoregular Polycycloolefines. *J. Polymer Sci.* *61*, S 14 (1962).
105. *Yoshino, T., J. Komiyama*, and *M. Shinomiya*: On the Propagation Steps of Free-Radical and Anionic Polymerization. *J. Amer. chem. Soc.* *86*, 4482 (1964).
106. — and *K. Kuno*: Two Diisotactic Processes in the Anionic Polymerization of Isopropyl Acrylate with Phenylmagnesiumbromide. *J. Amer. chem. Soc.* *87*, 4404 (1965).
107. *Zambelli, A., G. Natta et I. Pasquon*: Polymérisation du Propylène à Polymère Syndiotactique. *J. Polymer Sci. C* *4*, 411 (1964).
108. *Ziegler, K., E. Holzhamp, H. Breil u. H. Martin*: Das Mühlheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren. *Angew. Chem.* *67*, 541 (1955).

(Eingegangen am 15. April 1966)

# Stereochemie von Metallocenen

Prof. Dr. Karl Schlögl

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

## Inhaltsübersicht

1. Einleitung . . . . .	479
2. Symmetrie von Metallocenen; Definitionen . . . . .	482
3. Chirale Metallocene (Ferrocen-Asymmetrie) . . . . .	485
3.1. Darstellung . . . . .	485
3.2. Isomerentrennung . . . . .	488
3.3. Strukturermittlung. . . . .	488
3.4. Racematspaltung . . . . .	489
3.5. Die relative Konfiguration von Ferrocen-Derivaten . . . . .	490
3.5.1. (+)-Ferroceno-cyclohexenon und Folgeprodukte. . . . .	491
3.5.2. (–)-Ferroceno-tetrahydropyridin und Folgeprodukte . . . . .	494
3.6. Die absolute Konfiguration von Metallocenen . . . . .	497
3.6.1. Stereochemische Nomenklatur . . . . .	497
3.6.2. Chemische Methoden . . . . .	499
3.6.3. Physikalische Methoden . . . . .	506
3.6.3.1. Röntgenographie . . . . .	506
3.6.3.2. Optische Rotationsdispersion (ORD) und Circular- dichroismus (CD) . . . . .	506
3.6.3.3. Rechenverfahren . . . . .	508
3.6.3.4. Optischer Vergleich . . . . .	508
4. Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	509
Literatur . . . . .	510

## 1. Einleitung

Die Entdeckung des Bis-cyclopentadienyl-eisens oder Ferrocens im Jahre 1951 (24) als erstem Vertreter einer neuen Klasse von stabilen organischen Übergangsmetallverbindungen hatte nicht nur die Darstellung zahlreicher weiterer Verbindungen dieses Typs (Aromaten-Metall-Komplexe) zur Folge, sondern warf auch viele Fragen auf, um deren Beantwortung Theoretiker, Anorganiker und Organiker gleichermaßen bemüht sind (27, 40, 51). Für den organischen Chemiker sind besonders zwei Aspekte der Chemie der Metallocene – wie Metall-Ring-

Verbindungen mit Sandwich-Struktur auf Grund ihres aromatischen Verhaltens genannt werden – von Interesse: Einerseits eben dieses aromatische Verhalten, das sich vor allem in der leichten Zugänglichkeit gegenüber elektrophilen Substitutionen (und damit in einer großen Fülle von organischen Derivaten, vor allem des Ferrocens) dokumentiert; andererseits die Stereochemie dieser Verbindungen, die infolge der besonderen Molekülgeometrie (Sandwich-Struktur) manche neue Probleme aufwirft.

Noch immer gehört das Ferrocen zu den bestuntersuchten Metallocenen. Während jedoch in der ersten Dekade nach seiner Entdeckung (40) die präparativen Möglichkeiten elektrophiler Substitutionen hier und auch an anderen Metallocenen weitgehend ausgeschöpft worden sind (27, 36, 37, 40, 51, 55), ist eine eingehendere Untersuchung der Stereochemie erst seit wenigen Jahren in Fluß.

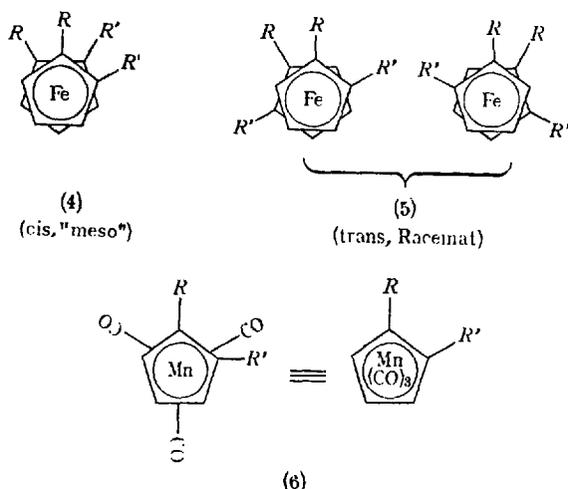
Als eine Folge des speziellen räumlichen Baues kann bei Metallocenen nicht nur Stellungs- und geometrische Isomerie (vgl. (48)), sondern bei geeigneter Substitution auch optische Isomerie auftreten (28, 44, 59, 70, 80). Über die Zahl der möglichen Stellungsisomeren beim Ferrocen (und Cyclopentadienyl-Mangantricarbonyl  $\equiv$  Cymantren (29)) für einige charakteristische Substitutionstypen informiert die Tab. 1; darin ist auch die Zahl der „Mesoformen“ und Racemate angegeben. Naturgemäß vermindert sich die Zahl der Isomeren bei Metallocenen mit nur einem substituierbaren Ring (Cymantren) stark, während andererseits die Isomerieverhältnisse beim Biferrocenyl (Fc–Fc) schon recht kompliziert werden (18, 19, 41).

Tabelle 1. *Stellungsisomerie beim Ferrocen und Cymantren*

Substitution		Zahl der möglichen Isomeren		davon			
Ring 1	Ring 2	Ferrocen	Cymantren	Racemate		„Meso“	
				F.	C.	F.	C.
R,R		3	2	—	—	3	2
R,R'		3	2	2	2	1	—
R,R,R		4	2	—	—	4	2
R,R,R'		8	4	3	2	5	2
R,R',R''		13	6	13	6	—	—
R,R'	R,R'	6	—	4	—	2	—
R,R',R''	R,R',R''	13	—	8	—	5	—

Im einfachsten Fall ist von den drei möglichen stellungsisomeren Ferrocenen (1–3) mit zwei ungleichen Substituenten (R und R', vgl. Tab. 1) nur das *heteroannulare* Derivat (3) symmetrisch, während die





## 2. Symmetrie von Metallocenen; Definitionen

Selbstverständlich basieren alle Überlegungen bezüglich der Chiralität von Metallocenderivaten auf der Annahme der praktisch uneingeschränkten Drehbarkeit um die Molekülachse (z. B.  $C_5$ -Achse beim Ferrocen (23, 31)); dies ist mit den experimentellen Befunden in Einklang. So konnten z. B. beim Ferrocen keine isomeren *heteroannularen* Disubstitutionsprodukte (3) isoliert werden (51, 54).

Nur unter der Voraussetzung einer geringen Energiebarriere (Aktivierungsenergie 2–5 kcal (3, 51)) haben wir bei (3) mit einer raschen Gleichgewichtseinstellung zwischen den möglichen Konformationen zu rechnen: fünf gestaffelte Rotations- bzw. Torsionsisomere (31), von denen nur eines symmetrisch ist (1,1' in Abb. 1, vgl. Tab. 2). Es tritt also bei Zimmertemperatur rasche Racemisierung ein, und deshalb handelt es sich bei (3) im Mittel um eine „Mesoform“<sup>3</sup>.

Wie aus einem Vergleich der Newman-Projektionen hervorgeht (Abb. 1), sind also die Verhältnisse bei Metallocenen jenen bei Äthan-Derivaten formal ähnlich.

<sup>3</sup> Bei *heteroannular* überbrückten Ferrocenen (46, 52, 65, 66) hängt das Ausmaß der Drehbarkeit von der Länge der Brücke ab, so daß hier Verallgemeinerungen schwierig sind. Modelle zeigen aber, daß schon bei einer Verbindung mit einer 3-C-Brücke, wie 1,1'-( $\alpha$ -Ketotetramethylen)-ferrocen (vgl. (66)), die beiden (torsionsisomeren) Enantiomeren wahrscheinlich leicht ineinander überführbar sind, d. h. also ebenfalls laufend Racemisierung stattfindet.

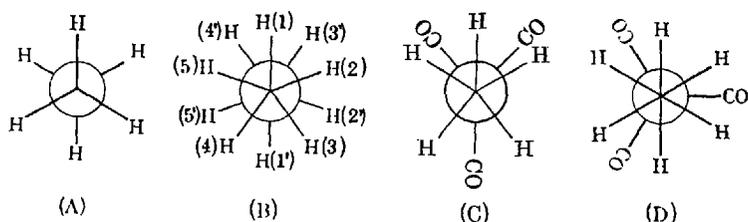


Abb. 1. Newman-Projektionsformeln für Äthan (A), Ferrocen (B), Cyclopentadienyl-Mangan-tricarbonyl (Cymantren) (C) und Benzol-Chrom-tricarbonyl (D). Bei den Metallocenen wurde auf die Wiedergabe des Metalls verzichtet.

Darauf haben bereits *Westman* und *Rinehart* (80) hingewiesen. *Mislow* (37) klassifiziert diese Art der Isomerie ebenso wie die Atropisomerie als Torsionsisomerie. Ein Unterschied liegt in den Symmetrieverhältnissen: In der Tab. 2 sind die Schoenflies-Symbole (Punktgruppen) für einige Torsionsisomere (Konformere) von Metallocenen angeführt.

Tabelle 2. *Punktgruppen von Metallocenen*

Substitution *	Metallocen			
	Ferrocen ekliptisch gestaffelt		Cymantren	Benzol-Cr(CO) <sub>3</sub> Konformation der höchsten Symmetrie
—	D <sub>5h</sub>	D <sub>5d</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>3v</sub>
R	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>
R,R {	1,3'	—	—	—
	1,2'	—	—	—
	1,1'	—	C <sub>2h</sub>	—

\* Zur Stellung im Ferrocen vgl. Abb. 1.

Aus dieser Wiedergabe (Abb. 1) geht ferner hervor, daß einem asymmetrischen C-Atom im Äthan in einem Metallocen das Zentrum des Ringes (Schnittpunkt der Hauptachse mit der Zeichenebene) als fiktives Chiralitätszentrum entspricht (6). Dem Vorteil einer solchen vereinfachten Darstellungsweise stehen jedoch auch Nachteile gegenüber: Bei der Zuordnung der stereochemischen Symbole (*R*, *S*) (4) treten bei manchen Substitutionstypen (z. B.  $\beta$ -disubstituierte Ferrocene (2) oder polysubstituierte Metallocene) Schwierigkeiten auf; vgl. Abschn. 3.6.1. Aus diesem Grund, aber auch wegen der besseren Lesbarkeit der Formeln, vor allem wenn es sich um verschiedene Metallozentypen handelt, werden wir die ausführlichere Darstellung, wie in (1)–(6), beibehalten.

Metalloocene mit verschiedenen Liganden am Zentralatom (z. B. Cymantren mit der Punktgruppe  $C_2$ ) werden bei Ringsubstitution mit zwei verschiedenen Resten (die in Benzol-Komplexen in o- oder m-Stellung sein müssen) tatsächlich asymmetrisch. Bei Metalloccenen mit höherer Symmetrie (Ferrocen,  $D_{5d}$ ) können jedoch auch Verbindungen auftreten, die trotz einer zweizähligen Symmetrieachse chiral (dissymmetrisch) und daher in Antipoden spaltbar sind. Es sind dies solche Derivate, bei denen jeder Ring dasselbe Paar untereinander verschiedener Substituenten in gleicher Stellung zueinander trägt: z. B. (5). Ein Beispiel hierfür ist die „trans-Form“ des bis-*homoannular* überbrückten Ketons (8) (und das davon abgeleitete (55)) (14).

Bis auf diesen konkreten Fall handelt es sich bei allen bisher dargestellten, optisch aktiven Metalloccenen tatsächlich um asymmetrische Verbindungen. Es scheint somit die Bezeichnung „Ferrocenasymmetrie“ (59) gerechtfertigt.

Dieser neue Spezialfall der Molekül-Chiralität ist durch die optische Stabilität der Enantiomeren ausgezeichnet. Eine Racemisierung wäre ja nur bei *definiertem* Positionswechsel zumindest eines Substituenten möglich; vgl. (1, 2, 5, 6). Bei optisch aktiven Metalloccenen verlaufen also alle Reaktionen unter Erhaltung der Konfiguration (d. i. 100% stereoselektiv); dieser Umstand begünstigt die Untersuchungen über die Stereochemie solcher Systeme.

Hinsichtlich ihrer Molekülgeometrie sind chirale Metalloccene am ehesten mit chiralen p-Cyclophanen oder Ansaverbindungen (12) und bezüglich ihrer optischen Stabilität mit optisch aktiven Spiranen vergleichbar<sup>4</sup>.

Auf Grund dieser Sonderstellung wurde für diesen neuen Typ chiraler Verbindungen die Bezeichnung Ferrocenasymmetrie (59) (-chiralität (16)) vorgeschlagen, da sie erstmals an einem Ferrocenderivat demonstriert wurde (70) und zweifellos auch aus der Ferrocenreihe die meisten Beispiele zu erwarten sind.

Es soll unter Ferrocen-Chiralität also die Erscheinung verstanden werden, daß bei Metalloccenderivaten infolge asymmetrischer Substitution Chiralität auftritt und somit optische Aktivität möglich ist. Enantiomere sind hier durch die Stellung mindestens zweier verschiedener Reste innerhalb einer Ringebene unterschieden.

Gleichzeitig wurde vorgeschlagen (59), ferrocen-chirale Verbindungen unter planar-chirale Verbindungen (5) einzuordnen, da im Gegensatz zu

<sup>4</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß einige Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe wie etwa der Fumarsäure-Fe-(CO)<sub>4</sub>-Komplex den Metalloccenen in ihrem Bau recht ähnlich sind und in optisch aktiver Form erhalten werden können (35). Darauf, wie auch auf die Stereochemie überwiegend anorganischer Komplexe (vgl. (30)), soll aber hier nicht eingegangen werden.

zentro- bzw. axial-chiralen Verbindungen (5, 12) die Chiralität durch asymmetrische Substitution innerhalb einer Ebene, die senkrecht zur Molekülachse liegt, zustande kommt.

*Cahn, Ingold* und *Prelog* (6) haben inzwischen jedoch den Begriff des Chiralitätszentrums erweitert, das somit nicht mehr auf Verbindungen mit Tetraederkonfiguration und klassischen Einfachbindungen beschränkt ist (asymmetrisches C-Atom!). Demnach enthalten chirale Metallocene Chiralitätszentren (z. B. alle C-Atome des unsymmetrisch substituierten Ringes in einer Verbindung wie (1), (2) oder (6)), da auch die vom Metall ausgehenden „Bindungen“ formal als  $\sigma$ -Bindungen betrachtet werden. Auf dieses Problem der Klassifizierung wird im Abschn. 3.6.1 (Anwendung der stereochemischen Nomenklatur auf chirale Metallocene) noch näher eingegangen werden.

### 3. Chirale Metallocene (Ferrocen-Asymmetrie)

Von einem eingehenderen Studium der Stereochemie der Metallocene, insbesondere aber des Ferrocens als wichtigstem Spezialfall, waren nicht nur Ergebnisse für die Chemie der Metallocene im allgemeinen, sondern auch interessante Beiträge zur Stereochemie im besonderen zu erhoffen.

Ein Studium dieses Fragenkomplexes beinhaltet zwangsläufig die folgenden Schritte, von denen manche durch die besondere Chemie dieser Stoffklasse bedingt sind:

1. Darstellung chiraler (d. h. asymmetrisch substituierter) Metallocene, 2. Auftrennung der möglichen Stellungsisomeren (Mesoformen – Racemate), 3. Strukturermittlung der einzelnen Isomeren, 4. Racematspaltung, 5. Ermittlung der relativen Konfiguration (konfigurative Korrelation), und als letztes Ziel: 6. Ermittlung der absoluten Konfiguration von Metallocenen.

Diese einzelnen Schritte und die damit zusammenhängenden Probleme sollen nun im folgenden etwas eingehender besprochen werden.

#### 3.1. Darstellung

Die naheliegendste und meist verwendete Methode zur Darstellung di- oder tri-substituierter Ferrocene besteht in der elektrophilen (Mono-) Substitution (27, 37, 51) der leicht zugänglichen Mono- bzw. Dialkylferrocene (63). Wie schon erwähnt (Tab. 1), sind im ersten Fall drei Stellungsisomere (1–3) zu erwarten, von denen wegen des induktiven Einflusses der Alkylgruppe jedoch die *homoannularen* (chiralen) Pro-

dukte ( $\alpha$  bzw.  $\beta$ ) meist überwiegen (49, 51, 53, 54). Aus heteroannularen Dialkylferrocenen können nur zwei trisubstituierte Ferrocene entstehen (49). Monosubstituierte Metallocene vom Typ des Cymantrens (die nur einen substituierbaren Ring enthalten (6)), liefern ebenfalls maximal zwei isomere Disubstitutionsprodukte ( $\alpha, \beta$ ) (45). Üblicherweise überwiegt bei der elektrophilen Substitution von Alkylferrocenen der sterische Effekt, und es entstehen daher die  $\beta$ -Isomeren (z. B. (2)) in größeren Mengen (49, 53). Kürzlich wurde jedoch über eine Methode berichtet, die es gestattet, praktisch reine  $\alpha$ -Disubstitutionsprodukte zu erhalten (68). Wenn die Alkylgruppen raumerfüllend sind (z. B. Isopropyl) und zusätzlich solche elektrophile Reaktionen zur Substitution herangezogen werden, bei denen die Raumbeanspruchung des acylierenden Agens ebenfalls groß ist – wie etwa bei der Vilsmeier-Formylierung mit dem Komplex N-Methylformanilid/ $\text{POCl}_3$  – dann wird die  $\alpha$ -Substitution soweit unterdrückt, daß praktisch reine  $\beta$ -Isomere resultieren (59). Wenn man also Isopropylferrocen nach *Vilsmeier* formyliert, wird die Zahl der möglichen Isomeren auf zwei reduziert, während man aus 1,1'-Diisopropylferrocen nur mehr ein einheitliches Produkt (ein Racemat) erhält (59).

Aus Methyl- oder Äthyl-metallocenen hingegen entstehen bei Acylierungsreaktionen die erwarteten Isomerengemische. Dies konnte bei der Acetylierung von Äthyl- (54), Methyl- (20), Dimethylferrocen (48, 49) und Methylcymantren (45), bei der Formylierung von Methylferrocen (59), sowie bei der Einführung der Carbonamidgruppe in Methyl- und Isopropylferrocen durch Friedel-Crafts-Reaktion mit Carbamylchlorid/ $\text{AlCl}_3$  (59) sowie an anderen Beispielen bestätigt werden. (Vgl. hierzu auch die Substitution von heteroannular überbrückten Ferrocenderivaten, bei der man ebenfalls die erwarteten Gemische von Stellungsisomeren erhielt (20, 46, 52, 65, 66).)

Im Hinblick auf das vorliegende Problem – optische Isomerie von Metallocenen – wurden vor allem solche Gruppen eingeführt, die (wie CHO,  $\text{COCH}_3$  oder  $\text{CONH}_2$ ) einerseits infolge ihrer Polarität eine chromatographische Trennung der Isomerengemische erlauben mußten (vgl. den folgenden Abschnitt); andererseits sollten sie evtl. nach Umwandlung in andere funktionelle Gruppen (z. B.  $\text{CONH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{COCH}_3 \rightarrow \text{COOH}$ ), zur Racematspaltung Umsetzung mit optisch aktiven Hilfsstoffen ermöglichen (Abschn. 3.4.).

Allerdings sind wegen der oft schwierigen Auftrennung der Isomerengemische diese Acylierungen von Alkylferrocenen zur Darstellung reiner chiraler Metallocene nicht sehr geeignet, da sie bis auf eine Ausnahme (Formyl-1,1'-diisopropylferrocen) (59) durchweg zu Gemischen führen.

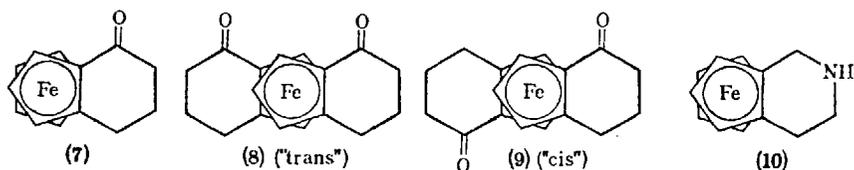
Eine Möglichkeit, zu einheitlichen Racematen zu gelangen, liegt in der „Totalsynthese“ von Metallocenen aus geeignet disubstituierten Vor-

produkten. Diesen Weg beschritten *Mandelbaum, Newwirth* und *Cais* (28), die (*m*-Methoxybenzoesäure)-Chrom-tricarbonyl aus *m*-Methoxybenzoesäuremethylester und Chromhexacarbonyl darstellten. In analoger Weise konnten wir kürzlich die isomeren (*o*- und *m*-Tolylsäure)-Chrom-tricarbonyle über die Tolylsäure-methylester erhalten (*Schlögl, Falk, Steyrer*, Mh. Chem., im Druck). Verwendet man für eine solche Umsetzung asymmetrische Ausgangsprodukte, dann erhält man durch eine asymmetrische Synthese direkt optisch aktive Metallocene. So lieferte der Mentylester der *o*-Methylbenzoesäure ( $[\alpha]_D -82^\circ$ ) bei der Reaktion mit Chromhexacarbonyl (nach Versäuerung des Esters) rechtsdrehendes (*o*-Methylbenzoesäure)-Chrom-tricarbonyl ( $[\alpha]_D +1,9^\circ$ ). Das entspricht einer opt. Ausbeute von etwa 1%, da  $[\alpha]_D$  von (*o*-Tolylsäure)-Cr(CO)<sub>3</sub> 180° beträgt. (*Schlögl, Falk, Steyrer*, s. oben).

Weitaus am ergiebigsten zur Darstellung von einheitlichen (chiralen) Metallocenen erwies sich die intramolekulare Cyclisierung geeigneter Derivate, wobei man zu  $\alpha$ -disubstituierten Metallocenen gelangt.

Dafür sind besonders  $\gamma$ -Metallocenyl-buttersäuren geeignet, deren Ringschluß (mit Trifluoressigsäureanhydrid, *TFEA*, oder Polyphosphorsäure) zu *homoannular* überbrückten Ketonen [1,2-( $\alpha$ -Ketotetramethylen)-metallocenen; vgl. z.B. (7, 37, 42)] führt (7, 9, 16, 20, 47, 60, 71, 72); diese haben sich für das Studium der relativen und absoluten Konfiguration optisch aktiver Metallocene als sehr wertvoll erwiesen (9, 14, 16, 57; vgl. Abschn. 3.5.1 und 3.6.2). Cyclisierung von Ferrocen-1,1'-bisbuttersäure führt erwartungsgemäß zu einem Gemisch zweier isomerer Ketone (14, 33, 47), von denen das eine („trans“ (8)) als Racemat spaltbar ist (14), während in der „cis“-Verbindung (9) die Mesoform vorliegt.

*Osgerby* und *Pauson* (34) hatten durch Cyclisierung von *N*-Formyl- $\beta$ -ferrocenyläthylamin nach *Bischler-Napieralski* Ferroceno-dihydropyridin dargestellt, aus dem man durch Reduktion das *homoannular*



(von (7), (8) und (10) jeweils nur ein Antipode)

überbrückte Ferroceno-tetrahydropyridin (10) erhielt. (10) ist jedoch besser aus  $\beta$ -Ferrocenyläthylamin durch Ringschluß mit Formaldehyd zugänglich (60). (Zur Verwendung des Ausdruckes Ferroceno vgl. 60).

### 3.2. Isomerentrennung

Die Auftrennung der isomeren Acyl-alkylmetallocene erfolgt im allgemeinen durch Chromatographie – sei es an Aluminiumoxid-Säulen oder durch präparative Dünnschichtchromatographie (DC).

Die DC erwies sich ganz allgemein zur Kontrolle der Synthesestufen sowie der Trennungs- und Reinigungsoperationen als sehr geeignet (64). Trennungen durch fraktionierte Kristallisation, wie bei den isomeren Methylcymantren-carbonsäuren (44), gelingen nur selten. Nicht immer können alle tatsächlich auftretenden Isomeren rein erhalten werden, und meist stellt die Isomerentrennung den Engpaß beim Studium der Stereochemie von Metallocenen dar. Dies macht die oben erwähnten Cyclisierungsmethoden zur Darstellung einheitlicher, racemischer Metallocene so nützlich.

Von den angeführten acylierten Monoalkylferrocenen gelang z.B. die Auftrennung der drei Isopropylferrocen-carbonamide (59) und der isomeren Acyl-methyl- (20) und -äthylferrocene (54). Westman und Rinehart (80) trennten die isomeren 1,1'-Dimethyl-ferrocen-monocarbonsäuren, die sie durch Lithionierung und Carboxylierung von Dimethylferrocen erhalten hatten, durch Chromatographie ihrer p-Bromphenacyl-ester.

### 3.3. Strukturermittlung

Zur Strukturaufklärung der isomeren Metallocene werden, soweit sich die Struktur nicht unmittelbar aus dem Syntheseweg ergibt – wie etwa bei der homoannularen Cyclisierung, der Totalsynthese bzw. der Formylierung von Diisopropylferrocen –, hauptsächlich physikalische Methoden herangezogen. Chemische Methoden sind nur in wenigen, speziellen Fällen anwendbar (74). Da das Problem der Strukturzuordnung besonders in der Ferrocenchemie von großer Bedeutung ist, wurde es an anderen Stellen ausführlicher behandelt (27, 51) und soll hier nur kurz gestreift werden.

Homoannular substituierte Ferrocene lassen sich von den heteroannularen Isomeren auf Grund einer von Rosenblum angegebenen Regel (9,10 $\mu$ -Regel) im IR gut unterscheiden, da Banden bei 1105 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  nur dann auftreten, wenn zumindest ein Ring unsubstituiert ist (50, 51). Die Differenzierung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -disubstituierten Ferrocenen ist jedoch problematischer; eine eingehendere Diskussion darüber findet sich u.a. bei (49, 53, 54) und (66). Dort (66) werden auch Möglichkeiten erwähnt, Strukturzuordnungen auf Grund des UV-Spektrums zu treffen (51, 52). Etwas sicherer läßt sich eine Entscheidung bei Dialkyl-

ferrocenen treffen (49, 66). Da sich Formyl- und Acetylgruppen mit Lithiumalanat-Aluminiumchlorid glatt zu Methyl bzw. Äthyl reduzieren lassen (63), bietet eine Überführung von Acyl-alkylferrocenen in die entsprechenden Dialkylderivate kein Problem. Carbamyl-alkylferrocene können zu den Säuren verseift werden, die dann ihrerseits einer Reduktion zugänglich sind (59). Auf diese Weise erhielt man die isomeren Dimethylferrocene, deren Strukturzuordnung auf Grund der IR-Spektren durch Vergleich mit authentischen Produkten möglich war.

Eine exaktere Ermittlung der Stellung von Substituenten am Ferrocenkern ist durch magnetische Protonenresonanz (32, 46, 51, 52) und neuerdings auch mit Hilfe der Massenspektroskopie (29) möglich.

Für den organischen „Routinebetrieb“ hat sich eine von *Rosenblum* und *Woodward* (54) aufgestellte Regel ausgezeichnet bewährt, nach der Acyl-alkylferrocene an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Reihenfolge  $\alpha$ , *hetero* und  $\beta$  in zunehmendem Maß adsorbiert werden. Diese Regel gilt in allen bisher untersuchten Fällen auch für die DC an Kieselgel, sowie für die Papierchromatographie von Alkylferrocen-carbonsäuren (59), also Adsorptions- und Verteilungschromatographie. Sie trifft überdies auch für die Gaschromatographie zu (*M. Rosenblum*, persönliche Mitteilung).

Die Zuordnung der Struktur eines isomeren Acyl-alkylferrocens ist also am raschesten und bequemsten durch DC möglich, bei der die  $\alpha$ -Derivate den größten, die  $\beta$ -Isomeren den kleinsten  $R_F$ -Wert aufweisen (59, 64).

Für Derivate anderer Metallocene sind solche Regeln noch nicht bekannt, und man ist hier daher ausschließlich auf physikalisch-chemische Methoden angewiesen (z.B. (29)). *Riemschneider* und *Herrmann*, die erstmals Racematspaltungen von isomeren Methyl-cymantrencarbonsäuren ausführten (44), konnten für die beiden Racemate (Fp 180°C bzw. 134°C) keine Strukturzuordnung ( $\alpha = (6)$ , oder  $\beta$ ) treffen.

### 3.4. Racematspaltung

Bei Vorliegen geeigneter funktioneller Gruppen in einem chiralen Metallocen können zur Racematspaltung die üblichen optisch aktiven Hilfsstoffe herangezogen werden (72). Wie bereits erwähnt, müssen gegebenenfalls vorliegende Gruppen primär durch geeignete Reaktionen umgewandelt werden; z.B. Oxydation von Acetyl zu Carboxyl, Reduktion von Carbamyl in Aminomethyl. Die Racematspaltung erfolgt dann bei Säuren oder Aminen durch Salzbildung; mit Alkaloiden (44, 80) oder optisch aktivem  $\alpha$ -Phenäthylamin (76) bzw. mit Dibenzoylweinsäure, Äpfelsäure oder optisch aktiver Dinitrodiphenylsäure (59, 60); im Fall von Carbonylderivaten über die Hydrazone von (-)-Menthylhydrazid. Dieses

Reagens war erstmals zur Spaltung von Campher herangezogen worden (82) und leistete dann sehr gute Dienste bei der Racematspaltung von überbrückten Metallocen-ketonen (9, 58, 60, 70) sowie des Diisopropylferrocen-aldehyds (59). Zur Hydrolyse der Menthylhydrazone von Ferrocen-carbonylverbindungen wurde eine schonende Methode entwickelt (58, 60), die sich auch bei Cymantren-Derivaten bewährte (9).

Selbstverständlich können die „klassischen“ Racematspaltungsverfahren auch dann herangezogen werden, wenn es sich um Metallocene handelt, die ein Chiralitätszentrum außerhalb des Metallocenylrestes besitzen. Genannt seien  $\alpha$ -Ferrocenyläthylamin (59) oder  $\gamma$ -Ferrocenyl- (bzw. Cymantrenyl)- $\alpha$ -phenylbuttersäure (9, 16).

Zur Racematspaltung der eher unpolaren Metallocenderivate scheinen chromatographische Methoden recht erfolgversprechend.

So konnten an längeren Säulen von partiell acetylierter Cellulose<sup>5</sup> bei einmaligem Durchlauf in Benzol die überbrückten Ferrocen-mono- bzw. bisketone (7, 8) zumindest teilweise in die Enantiomeren aufgetrennt werden. Die optischen Ausbeuten betragen jedoch vorläufig nur bis maximal 13% (vgl. Schlögl, Falk, Tetrahedron (London), im Druck).

Zum raschen Nachweis, ob ein vorliegendes Metallocenderivat chiral ist oder nicht, dürfte jedoch die chromatographische Methode den chemischen überlegen sein. Price und Whiting (39) konnten durch chromatographische Racematspaltung an Laktose zeigen, daß dem Phenanthren-Chrom-tricarbonyl die unsymmetrische Struktur zukommt. Uns gelang kürzlich die Zuordnung der Struktur für die beiden isomeren Bis-Ketone (8) und (9), von denen sich nur das Isomere vom Schmp. 160°C bei Chromatographie an acetylierter Cellulose optisch aktiv erhalten ließ. Es handelt sich somit hierbei um das Racemat (8) der „trans“-Konfiguration. Dies war auch schon vorher durch partielle Spaltung über das Bis-menthylhydrazone bewiesen worden (14). Mit dieser chrom. Methode, sowie durch kinetische Racematspaltung gelang es kürzlich auch, das axialchirale N,N'-Diferrocenyl-carbodiimid als erstes Carbodiimid in optisch aktiver Form zu erhalten (Schlögl und Mechtler, Angew. Chem., 78, 606 (1966)).

### 3.5. Die relative Konfiguration von Ferrocen-Derivaten

Als Ausgangsprodukte für die Darstellung weiterer optisch aktiver Derivate der Ferrocenreihe waren die beiden *homoannular* überbrückten Verbindungen, nämlich das rechtsdrehende Keton (+)-(7) und die beiden

<sup>5</sup> Prof. Dr. A. Lüttringhaus, bin ich für wertvolle Hinweise, und der Deutschen Rhodiaceta A.G., beide Freiburg/Br., für die Überlassung des Adsorbens zu großem Dank verpflichtet.

enantiomeren Amine (+)- und (-)-(10) wegen ihrer guten Zugänglichkeit sehr geeignet. Da infolge der optischen Stabilität solcher Produkte bei der konfigurativen Korrelation durch chemische Methoden keine Racemisierung zu befürchten war, d.h. alle Reaktionen praktisch hundertprozentig stereoselektiv verlaufen müssen, konnte dann auch bei bekannter optischer Reinheit des Ausgangsmaterials auf die maximale Drehung aller Folgeprodukte mit großer Sicherheit geschlossen werden. Die in den Formelübersichten 1–3 angeführten Drehungen sind alle auf optische Reinheit umgerechnete  $[\alpha]_D$ -Werte (falls nicht anders angegeben, in Äthanol). Aus der Struktur der *homoannular* überbrückten Ausgangssubstanzen (7, 10) folgt ferner, daß alle Folgeprodukte dem  $\alpha$ -Disubstitutionstyp (1) angehören müssen.

Einzelne Reaktionen, die auch mit den Antipoden (verschiedener optischer Reinheit) ausgeführt wurden, gaben immer Produkte, deren Drehwerte (nach Umrechnung) in ausgezeichneter Übereinstimmung mit denen der entsprechenden Enantiomeren waren.

### 3.5.1. (+)-Ferroceno-cyclohexanon (7) und Folgeprodukte (58, 60)

In der Formelübersicht 1 (S. 441) sind einige Reaktionen des Ketons (7) wiedergegeben. Reduktion mit Lithiumalanat ergab in Übereinstimmung mit früheren Befunden (20, 75) ein Gemisch der epimeren Carbinole (11) und (12). Das Isomerenverhältnis (1:10) erklärt sich aus dem bevorzugten Angriff des Hydridions von „außen“. Die eindeutige Zuordnung der beiden Konfigurationen (*exo*- bzw. *endo*-OH) war auf Grund der Adsorptionsunterschiede (das *exo*-Carbinol (11) wird viel stärker adsorbiert und ist daher glatt von (12) abtrennbar), der IR-Spektren (die OH-Bande bei  $3533\text{ cm}^{-1}$  für (12) ist im Einklang mit der Annahme einer H-Brücke zum Eisen (27, 76)), der Massenspektren (H. Egger, Mh. Chem. 97, 602 (1966) und auch der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten möglich. Bei der  $\text{MnO}_2$ -Oxydation wird das *exo*-Carbinol (11) viel rascher zum Keton (7) der ursprünglichen Drehung oxydiert als (12) (60).

Ferrocenylcarbinole mit einer OH-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Ring lassen sich mit saurem Aluminiumoxid glatt zu Vinylverbindungen dehydratisieren (61, 62); daher erhält man aus (11) und (12) das (linksdrehende) cyclische Vinylderivat Ferroceno-cyclohexadien (13), das sich durch sehr hohe spezifische Drehung auszeichnet. Die Rotationsdispersions-Kurven für das (+)-Keton und das daraus erhaltene (-)-Vinylderivat (7 bzw. 13) sind in der Abb. 2 wiedergegeben. Die Bedeutung dieser starken Drehwertverschiebung von (+)-(7) nach (-)-(13) wird im Zusammenhang mit der absoluten Konfiguration solcher Systeme und im Hinblick auf den Freudenbergischen Verschiebungssatz näher diskutiert werden (Abschn. 3.6.3.4).

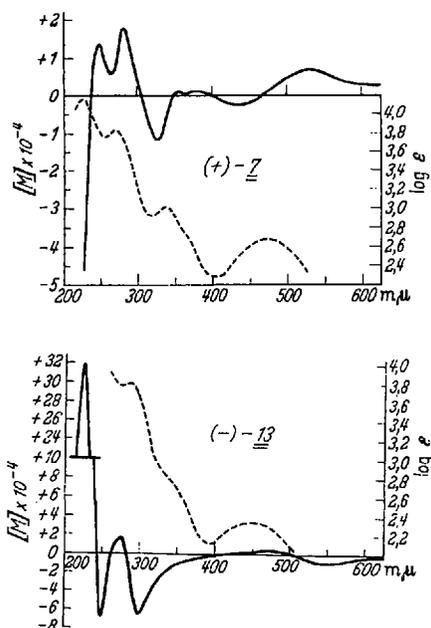
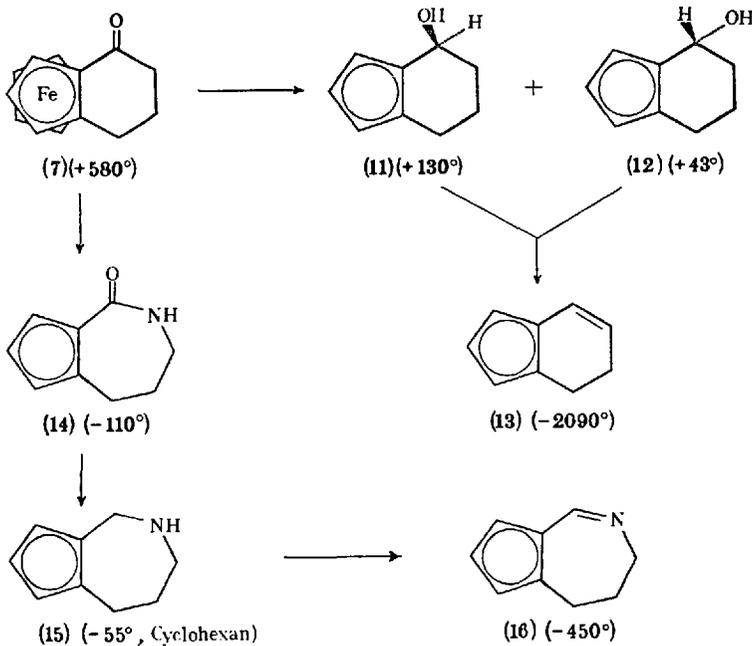


Abb. 2. Optische Rotationsdispersion (—) und Lichtabsorption (---) von (+)-(7) und (-)-(13) in Äthanol (60). Für die Aufnahme der ORD-Kurven in seinem Institut danken wir Herrn Prof. C. Djerassi, Stanford-University, USA.

Zur Korrelation des Ketons (7) und seiner Derivate mit dem Ringamin (10) und seinen Folgeprodukten wählten wir die Schmidt-Reaktion (81), die aus dem (+)-Keton zu einem siebengliedrigen Laktam (14) führte. Die Zuordnung der korrekten Struktur (mit der CO-Gruppe konjugiert zum Ring) war auf Grund der CO-Frequenz im IR möglich, die im Einklang mit anderen Amiden der Ferrocencarbonsäure (42) bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  liegt. Bei analogen Benzolderivaten führt die Schmidt-Reaktion unter Wanderung des Phenylrestes zu Anilinderivaten (81)\*; *Cais* und *Narkis* (8) haben bei Acylcymantrenen keine Wanderung des Metallocenylrestes beobachtet, während aus Acetyl- und Benzoylferrocen (allerdings unter anderen Reaktionsbedingungen als den von uns gewählt) jeweils das Gemisch der beiden möglichen Isomeren entstand.

\* *Ann. während d. Korr.*: 6-Methoxy-1-tetralon, in dem der elektronische Effekt des Aromaten dem in (7) vergleichbar ist, liefert jedoch überwiegend das Laktam mit CO am Benzolring [analog (14)]: *Evans, D. u. I. M. Lockhart, The Schmidt reaction with aromatic ketones. J. Chem. Soc. [London] 1965, 4806.*

Aus dem Laktam (14) ließ sich dann mit  $\text{LiAlH}_4$  das siebengliedrige Amin Ferroceno-tetrahydroazepin (15) erhalten, das in naher struktureller (und damit sehr wahrscheinlich konfigurativer) Beziehung zum Ferroceno-tetrahydropyridin (10) steht. Ein weit sicherer Schluß auf die relative Konfiguration der beiden Amine war durch Oxydation mit  $\text{MnO}_2$  zu den entsprechenden dehydrierten Heterocyclen (den cyclischen Schiff'schen Basen (16) und (17)) möglich. In beiden Fällen trat bei der Oxydation der linksdrehenden Amine stark negative Drehwertverschiebung auf, so daß auf Grund des Freudenberg'schen Verschiebungssatzes

Formelübersicht 1<sup>6</sup>

(der auch in der Metallocenreihe gültig ist, vgl. Abschn. 3.6.3.4) jeweils den Antipoden mit gleichem Vorzeichen von  $[\alpha]_D$  dieselbe Konfiguration zukommt. Durch die Korrelation von (-)-(16) mit dem rechtsdrehenden Keton (7) war über (-)-(17) damit auch die Beziehung zwischen diesem Keton und (-)-Ferroceno-tetrahydropyridin (10) hergestellt.

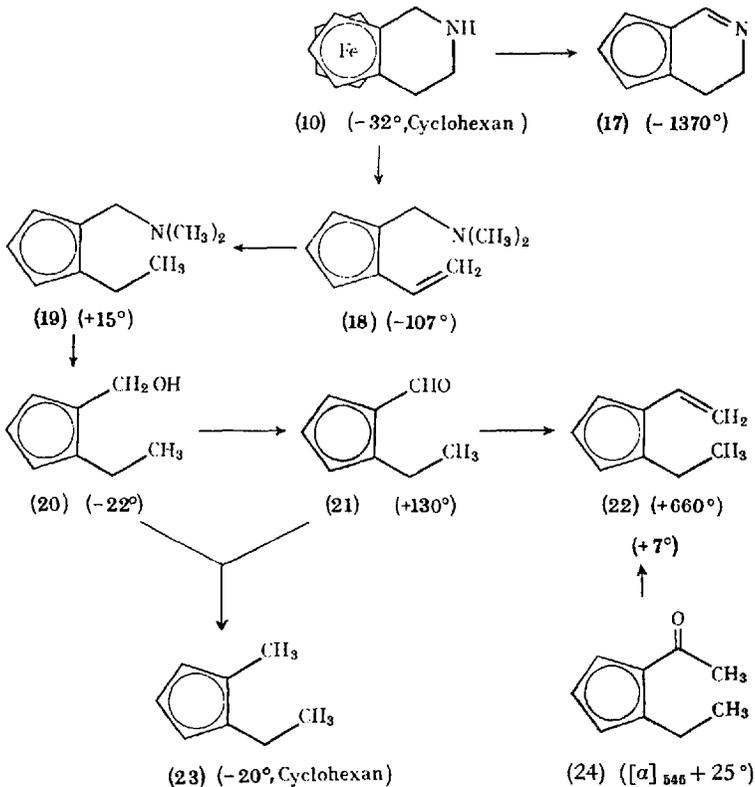
<sup>6</sup> Hier und in den Formelübersichten 2–5 ist der „Ferrocenteil“ der Verbindungen immer nur in der 1. Formel – z. B. in (7) – vollständig wiedergegeben. Wenn nicht anders angegeben, sind alle Drehungen  $[\alpha]_D$ -Werte in Äthanol.

## 3.5.2. (—)-Ferroceno-tetrahydropyridin (10) und Folgeprodukte (60)

In der Formelübersicht 2 sind Reaktionen des linksdrehenden Amins (10) zusammengefaßt. Diese Umsetzungen wurden z. T. auch mit dem rechtsdrehenden Antipoden ausgeführt und lieferten völlig analoge Ergebnisse.

Erschöpfende Methylierung und Hofmann-Eliminierung führte zur Ringöffnung von (—)-(10) ((18), vgl. (25)), wobei dann die Folgeprodukte (19) durch Hydrierung, das Carbinol (20) durch neuerliche Methylierung und Behandlung des Methojodides mit Lauge, und der Aldehyd (21) durch Oxydation mit  $MnO_2$  zugänglich waren (vgl. (26)). Aus (21) ließ sich das stark rechtsdrehende  $\alpha$ -Vinyl-äthylferrocen (22) durch Umsetzung mit Methyl-MgJ und Dehydratisierung des intermediär gebildeten sec. Carbinols gewinnen. Sowohl (20) als auch (21) konnten mit  $LiAlH_4/AlCl_3$  (63) zum einfachsten, optisch aktiven Dialkylferrocen, dem linksdrehenden  $\alpha$ -Methyl-äthylferrocen (23), reduziert werden.

Formelübersicht 2



Über die Vinylverbindung (22) war auch eine Korrelation mit  $\alpha$ -Acetyl-äthylferrocen (24) möglich. Die Racematspaltung von (24) (54) gelang über sein Menthydrizon – allerdings nur in recht mäßigen optischen Ausbeuten; denn bei der Überführung in das Vinylderivat (22) (durch Reduktion und Dehydratisierung) wurde ein Produkt von der geringen Drehung  $[\alpha]_D +7^\circ$  erhalten. Zur konfigurativen Korrelation war aber die Kenntnis der Drehrichtung ausreichend.

Optisch aktives  $\alpha$ -Aminomethyl-methylferrocen (25), das durch Acylierung von Methylferrocen mit Carbamylchlorid/ $\text{AlCl}_3$ , Trennung der isomeren Amide, Reduktion des reinen  $\alpha$ -Isomeren und Racematspaltung erhalten worden war (59), konnte ebenfalls mit dem Ringamin (10) (und damit mit dem Keton (7)) wie folgt verknüpft werden (vgl. Formelübersicht 3, Seite 444).

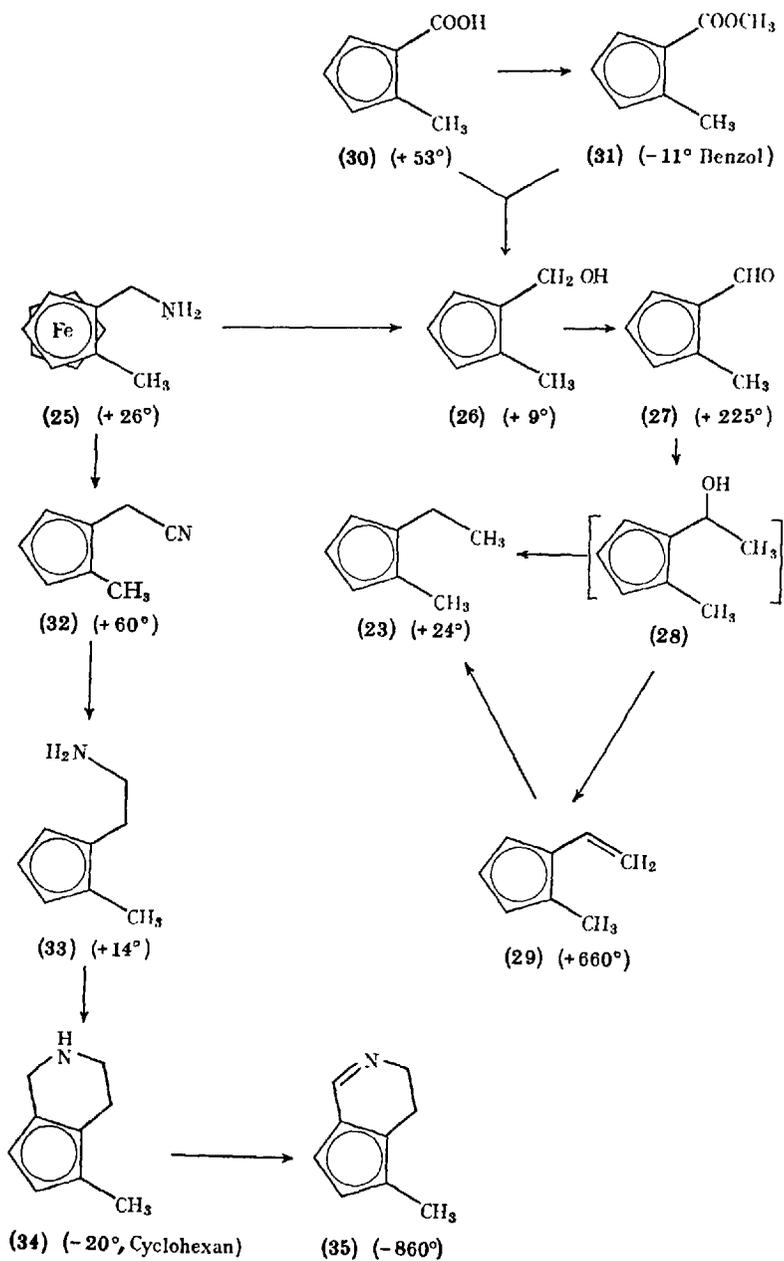
(+)-(25) wurde durch Methylierung und Behandeln des quartären Salzes mit Lauge in  $\alpha$ -Hydroxymethyl-methylferrocen (26) und dieses durch Oxidation mit  $\text{MnO}_2$  in den Aldehyd (27) übergeführt. Daraus waren über das Carbinol (28)  $\alpha$ -Vinyl-methylferrocen, (+)-(29), und das gleichfalls rechtsdrehende  $\alpha$ -Methyl-äthylferrocen (23) zugänglich; damit waren nicht nur beide Antipoden dieses Dialkylferrocens (23) auf unabhängigen Wegen dargestellt worden, sondern es war auch die eindeutige Korrelation aller in den Formelübersichten 2 und 3 gezeigten Verbindungen gegeben. Durch die Identität der IR- und NMR-Spektren der beiden Enantiomeren von (23) war ferner die  $\alpha$ -Stellung der beiden Gruppen in (25) bewiesen.

Kürzlich konnten wir auch die rechtsdrehende  $\alpha$ -Methyl-ferrocen-carbonsäure (30) sowie ihren Methylester (31) durch Reduktion ( $\text{LiAlH}_4$ ) mit (+)-(26) (bzw. (27)) und damit auch mit (+)-(7) korrelieren (*Schlögl Falk und Steyrer*, Mh. Chem., im Druck). Die racemische Säure wurde nach (68) dargestellt und über ihr  $\alpha$ -Phenäthylaminsalz, bzw. durch Reaktion des Anhydrides mit (–)-Menthol (36% optische Ausbeute) gespalten. Ihre optische Reinheit ließ sich durch Korrelation mit dem Aldehyd (27) überprüfen.

Durch die folgenden Reaktionen wurden dann auch zwei trisubstituierte Ferrocene in den Kreis von Verbindungen mit untereinander korrelierten Konfigurationen einbezogen (60).

Das Amin (25) ließ sich durch erschöpfende Methylierung und Reaktion des quartären Salzes mit Cyanid in das Nitril (32) umwandeln, das nach Reduktion zu (33) mit Formaldehyd cyclisiert wurde (34). Aus der Reaktionsfolge ergibt sich eindeutig die relative Stellung der drei Reste (Ring und Methyl) zueinander am Ferrocenkern, wie sie in der Formel (34) wiedergegeben ist. Wie beim nicht methylierten Ferroceno-tetrahydropyridin (10) trat auch bei der Oxydation von (34) zur Dehydro-

Formelübersicht 3



verbindung (35) mit  $\text{MnO}_2$  stark negative Verschiebung des Drehwertes auf; da ein wesentlicher Einfluß der Methylgruppe auf die Drehrichtung sehr unwahrscheinlich ist, waren damit auch (25) und (10) bezüglich ihrer Konfiguration auf einem weiteren, unabhängigen Weg verknüpft. Die eindeutige Korrelation war ja bereits über die enantiomeren Methyläthylferrocene (23) gegeben.

Aus den Ergebnissen geht mit hoher Wahrscheinlichkeit hervor, daß der Freudenbergische Verschiebungssatz auch bei Verbindungen mit Ferrocenchiralität Gültigkeit besitzt. Dies wird beim Vergleich der Drehwertänderungen bei einzelnen Reaktionsschritten besonders deutlich: Amine (10, 15, 34)  $\rightarrow$  Schiffsche Basen (17, 16, 35); Alkohole (20, 26)  $\rightarrow$  Aldehyde (21, 27)  $\rightarrow$  Vinylferrocene (22, 29). Auf die ausgeprägte Änderung von  $[\alpha]_D$  bei der Reaktion Ringketon (7)  $\rightarrow$  cyclische Vinylverbindung (13) wurde bereits hingewiesen. Vgl. dazu auch Abschn. 3.6.3.4.

### 3.6. Die absolute Konfiguration von Metallocenen

Wie aus den Formelübersichten 1–3 hervorgeht, waren nun 30 optisch aktive Ferrocenderivate bekannt, die alle untereinander bezüglich ihrer Konfiguration verknüpft waren. Die Ermittlung der Absolutkonfiguration nur *einer* dieser Verbindungen mußte selbstverständlich die Kenntnis der absoluten Konfigurationen aller angeführten Verbindungen mit sich bringen.

Da das öfter erwähnte Keton Ferroceno[1,2]cyclohexanon [1,2-( $\alpha$ -Kctotetramethylen)-ferrocen (7)] eine Schlüsselstellung einnimmt, wurde diese Bezugssubstanz (bzw. ihre Phenylderivate) zur Ermittlung der Absolutkonfiguration ausgewählt (14, 57).

Vor Besprechung der hierzu verwendeten Methoden (Abschn. 3.6.2.) soll jedoch noch auf die stereochemische Nomenklatur von Metallocenen eingegangen werden.

#### 3.6.1. Stereochemische Nomenklatur

Mit der Klärung der Absolutkonfiguration eines Vertreters der optisch aktiven Metallocene (7) wurde das Problem der Anwendung der (*R*), (*S*)-Nomenklatur (4, 5) auf solche Verbindungen aktuell.

1. Ursprünglich hatten wir, basierend auf dem Konzept der Planarchiralität, vorgeschlagen, die Sequenzregel (4) wie folgt anzuwenden ((60), vgl. Abb. 3).

Man blickt in Richtung der Hauptachse des Moleküls (d.i. bei der hier gewählten Darstellung senkrecht zur Zeichenebene), und zwar bei Ferrocenderivaten so, daß der „höher“ substituierte Ring (es entscheidet die Priorität der Gruppen) dem Betrachter zugewendet ist. Dann werden die Substituenten, wie üblich, nach abnehmender Priorität (Sequenzregel!) geordnet. Wenn mehr als drei Reste vorhanden sind, zählen nur die drei „schwersten“; die sich dabei ergebende Richtung (im oder gegen den Uhrzeigersinn) ist für das Symbol (*R*) oder (*S*) maßgebend. Ist in einem Ferrocenderivat auch der zweite Ring (asymmetrisch) substituiert, wird er bei gleichem Vorgehen (zum Betrachter gewendet) mit (*R'*) oder (*S'*) bezeichnet. Das rechtsdrehende Keton (7) der bekannten Absolutkonfiguration (vgl. Abschn. 3.6.2.) und alle in den Formelübersichten 1, 2 und 3 angeführten Ferrocene [bis auf (–)-(23)] wären also nach dieser Nomenklatur mit dem Symbol (*R*) zu versehen. Das Bis-Keton (+)-(8) hätte demnach die Konfiguration (*R*), (*R'*).

Bis vor kurzem haben wir diese Nomenklatur auch in unseren Arbeiten verwendet (13, 14, 16, 17).

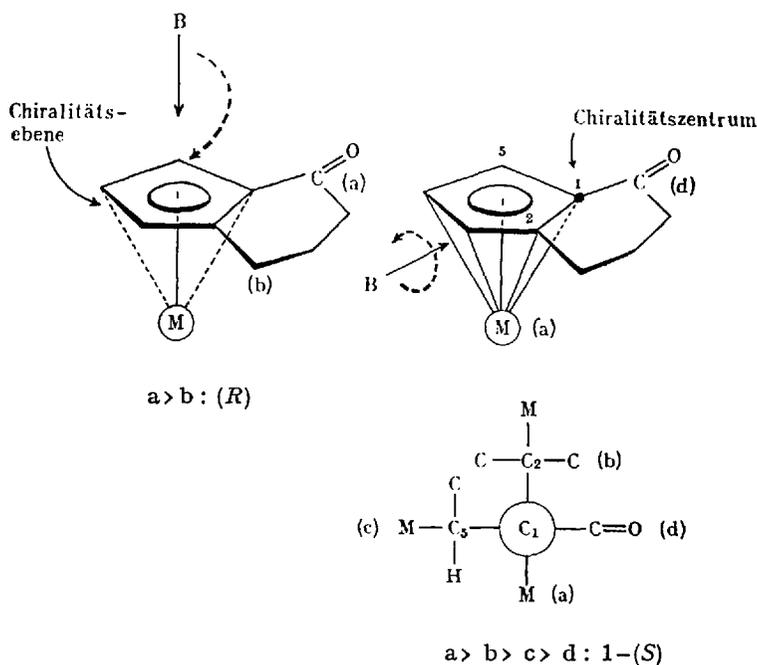


Abb. 3. Anwendung der Sequenzregel auf chirale Metalloce. Als Beispiel wurde ein Keton vom Typ (7) gewählt. B = Blickrichtung.

2. Kürzlich kam dem Verfasser jedoch zur Kenntnis, daß das System der (*R*),(*S*)-Nomenklatur inzwischen, vor allem bezüglich der Begriffe Chiralitätszentrum und -ebene (Zentro- und Planar-Chiralität), erweitert und ergänzt wurde (6).

Demnach ist ein Chiralitätszentrum nicht mehr auf Verbindungen mit klassischen Tetraederkonfigurationen beschränkt, und ein asymmetrisch substituiertes C-Atom ist nur ein Spezialfall eines Chiralitätszentrums. Betrachtet man in einem Metallocen die vom Metall ausgehenden Bindungen (willkürlich) als reelle Einfachbindungen, dann werden bei asymmetrischer Substitution eines Ringes alle Ring-C-Atome zu Chiralitätszentren, und jedem einzelnen kann das Symbol (*R*) bzw. (*S*) zugeordnet werden (vgl. Abb. 3). Da nun die sogenannte „*Factorisation-Rule*“ verlangt, daß ein Chiralitätszentrum Priorität vor der Planarchiralität hat, wären also jetzt chirale Metallocene in die Gruppe der zentrochiralen Verbindungen einzureihen.

In (+)-(7) sind z. B. an das C-Atom 1 (Priorität!), das kein klassisches asymmetrisches C-Atom ist, vier verschiedene Reste „gebunden“, die wie folgt zu ordnen sind (vgl. Abb. 3): a = Fe, b = C<sub>2</sub>, c = C<sub>5</sub> und d = α-C (CO). Daraus ergibt sich für das rechtsdrehende Keton (7) das Symbol 1-(*S*) [bzw. 2-(*R*) usw.].

3. Wenn man, wie oben erwähnt (Abschn. 2), den Mittelpunkt des asymmetrisch substituierten Ringes als fiktives Chiralitätszentrum ansieht (vgl. die Newmanprojektion, Abb. 1), dann ist bei α-disubstituierten Produkten bei der üblichen Vorgangsweise (4) die Zuordnung des stereochemischen Symbols ebenfalls leicht möglich: für (+)-(7) wieder (*S*). Hier ist ja bei Substitution in 1 und 2 die Blickrichtung eindeutig, nämlich nach H-4 (= d). Bei β-disubstituierten (Substituenten in 1 und 3) (oder polysubstituierten) Metallocenen treten hingegen Schwierigkeiten auf. Hier wäre die Blickrichtung entweder nach H-2 (also zwischen den beiden Resten) oder nach H-4 bzw. H-5 möglich und müßte durch eine Zusatzregel festgelegt werden.

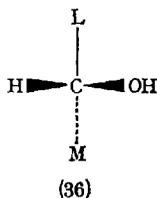
Wir wollen uns daher der von *Cahn, Ingold* und *Prelog* (6) vorgeschlagenen Nomenklatur anschließen; sie wird auch schon in der vorliegenden Zusammenfassung konsequent verwendet.

### 3.6.2. Chemische Methoden

Zur chemischen Konfigurationsbestimmung einer ferrocen-(„planar“)-chiralen Verbindung (wie (7)) hat man die Absolutkonfiguration eines Chiralitätszentrums zu ermitteln, das in eindeutiger Weise mit der Konfiguration des Gesamtmoleküls verknüpft ist (12, 13).

Dafür schien das bereits erwähnte *exo*-Carbinol (+)-(11) besonders geeignet, das bei der Reduktion von (+)-(7) mit  $\text{LiAlH}_4$  neben dem epimeren *endo*-Carbinol (12) in geringer Menge entsteht. Später zeigte sich dann, daß auch ohne weiteres ein *endo*-Carbinol zur Konfigurationsermittlung herangezogen werden kann (9). In einem solchen Carbinol (11) war die relative Lage der OH-Gruppe bezüglich des Ferrocenkernes bekannt und Ermittlung der Absolutkonfiguration des asymmetrischen C-Atoms (Carbinol-C) mußte sicheren Aufschluß über die Konfiguration des „ferrocenchiralen“ Teils des Moleküls liefern.

Für die Konfigurationsermittlung eines optisch aktiven Carbinols kommen mehrere Methoden in Betracht (12, 13), jedoch waren viele davon im vorliegenden Fall nicht anwendbar (14). Schließlich erwies sich das elegante Verfahren von *Horeau* (21, 22) als sehr geeignet, das auf der kinetischen Racematspaltung von racem.  $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid durch ein optisch aktives Carbinol in Pyridin beruht. Die Drehrichtung der dabei freigesetzten Säure ist mit der Konfiguration des fraglichen Carbinols verknüpft: es zeigt z. B. rechtsdrehende, also (*S*)-Phenylbuttersäure die Konfiguration (36) an, die meist, aber nicht immer, der (*R*)-Konfiguration entspricht – und vice versa. Wie an zahlreichen Beispielen gezeigt werden konnte, leistet diese Methode bei hohen optischen Ausbeuten ausgezeichnete Dienste zur Konfigurationsermittlung von Carbinolen verschiedenster Struktur. Das empirische Verfahren wurde kürzlich im Hinblick auf seinen Mechanismus näher untersucht, und es lassen sich die erhaltenen Ergebnisse auch theoretisch zwanglos interpretieren (15).



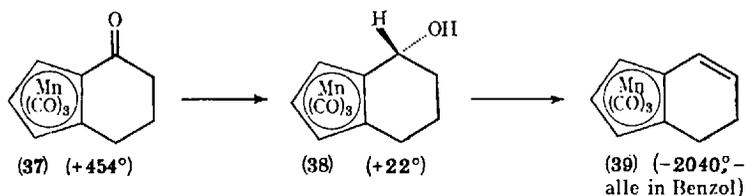
Zur Anwendung von *Horeaus* Methode auf das vorliegende Problem sollte zuerst das *exo*-Carbinol (11) rein erhalten werden. Da die Reduktion von (7) nur mäßige Ausbeuten (ca. 10%) liefert, wurde die aus dem (+)-Keton (7) erhaltene Epimerenmischung (11 und 12) durch stereoselektive  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Hydrolyse der Acetate in (+)-(11) übergeführt. Infolge der Stabilität des intermediär auftretenden Carboniumions (vgl. hierzu (20, 75, 78)) erfolgt dabei der Angriff von  $\text{OH}^-$  praktisch ausschließlich von „außen“, und man erhält reines *exo*-Carbinol (11),  $[\alpha]_{\text{D}} +130^\circ$ .

Dieses lieferte dann bei der Umsetzung mit racem.  $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid in Pyridin (bei 27% chem. Ausbeute der Veresterung)

in 20 % optischer Ausbeute (-), also (R)- $\alpha$ -Phenylbuttersäure. Damit war gezeigt, daß dem asymmetrischen Carbinol-C-Atom in (+)-(11) die (S)-Konfiguration zukommt; somit stand auch die Absolutkonfiguration des rechtsdrehenden Carbinols, damit des (+)-Ketons (7) sowie aller davon abgeleiteten Verbindungen fest: In den Formelübersichten 1–3 sind bereits die tatsächlichen Absolutkonfigurationen wiedergegeben. (Zur Nomenklatur vgl. den vorhergehenden Abschnitt.)

In Analogie zur Konfigurationsermittlung des überbrückten Ferrocenketons (+)-(7) gelang auch die Bestimmung der Absolutkonfiguration eines *homoannular* überbrückten Cymantren-Derivates (9).

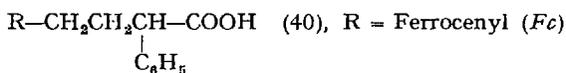
Das racem. Keton (37) (7) wurde über sein Menthydrizon ( $[\alpha]_D +645^\circ$ , Benzol) gespalten, wobei man ein rechtsdrehendes Keton, (+)-(37), erhielt ( $[\alpha]_D +454^\circ$ , Benzol). Reduktion mit Natriumborhydrid lieferte reines *endo*-Carbinol (38), in dem die Konfiguration des Chiralitätszentrums nach *Horeau* als (R) ermittelt wurde: Die freigesetzte Phenylbuttersäure war rechtsdrehend, die optische Ausbeute betrug 52 %. Daraus ergibt sich auch für dieses rechtsdrehende Metallocen-Keton (37) in völliger Übereinstimmung mit der Ferrocenreihe die Absolutkonfiguration 1-(S). Überdies war auch die Drehrichtungsänderung bei der Dehydratisierung des Carbinols (38) zur stark linksdrehenden cyclischen Vinylverbindung (39) den entsprechenden Ferrocenderivaten analog.



Kürzlich haben wir auch beim entsprechenden (1-Tetralon)-Chromtricarboxyl völlig analoge Ergebnisse erhalten: Das racem. Keton (aus 1-Tetralon und Cr(CO)<sub>6</sub>, Schmp. 125–127°C) konnte durch Chromatographie an acetylierter Cellulose in Benzol (vgl. S. 438) partiell gespalten werden:  $[\alpha]_D +21^\circ$ . Versuche zur Racematspaltung über das Menthydrizon waren negativ verlaufen. Reduktion des (+)-Ketons mit NaBH<sub>4</sub> ergab ein *endo*-Carbinol,  $[\alpha]_D +2,3^\circ$  (vgl. (12, 38)), in dem die Konfiguration des asymmetrischen C-Atoms nach *Horeau* (21) als (R) ermittelt werden konnte. Überdies ließ sich das Carbinol mit KHSO<sub>4</sub> zu einem linksdrehenden Dihydronaphthalin-Cr-(CO)<sub>3</sub>,  $[\alpha]_D -51^\circ$  (vgl. (13, 39)), dehydratisieren. Auch hier besitzt also das rechtsdrehende Keton die 1-(S)-Konfiguration.

Die für die beiden Ketone (7) und (37) ermittelten Absolutkonfigurationen konnten durch weitere, unabhängige chemische Methoden voll bestätigt werden (9, 16). Wiederum sollte die Konfiguration des ferrocen-(planar)-chiralen Teils auf die Absolutkonfiguration eines Chiralitätszentrums zurückgeführt werden, das aber hier in dem zum Ringschluß herangezogenen Metallocenderivaten bereits vorgegeben und dessen Konfiguration vorher ermittelt worden war. Vgl. die Formelübersichten 4 und 5.

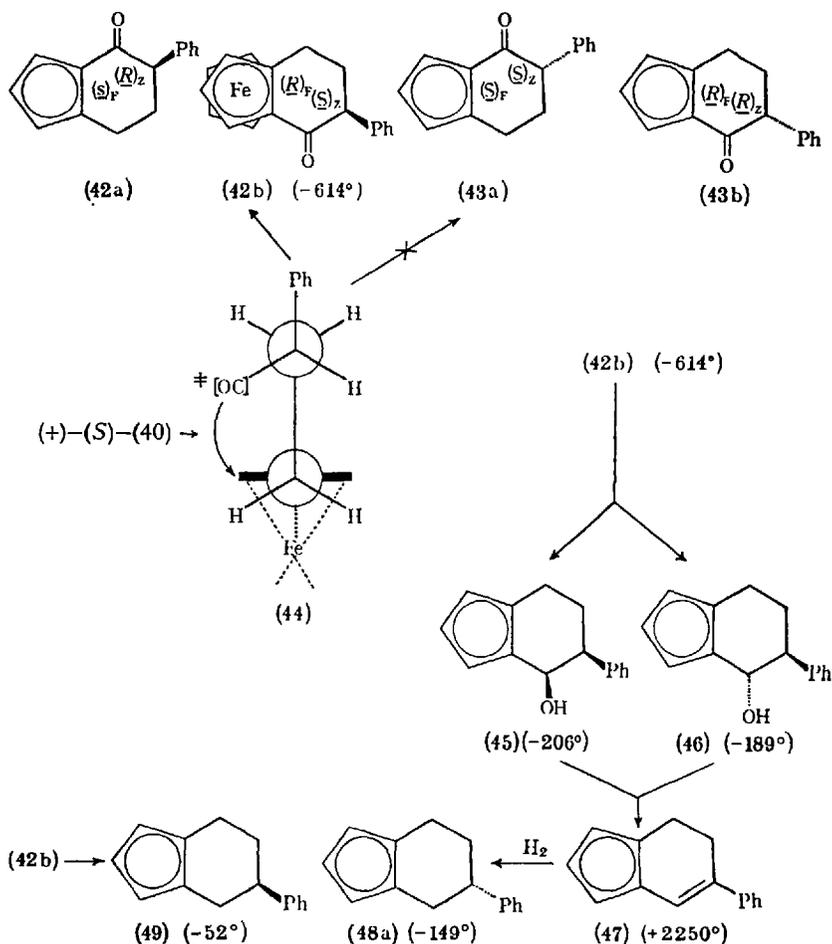
Für diesen Zweck schienen  $\gamma$ -Metalloccnyl-phenylbuttersäuren (z. B. (40, 41)) recht geeignet, die beim Ringschluß Phenylderivate der Ringketone (7) bzw. (37) liefern. Dies war bereits von *Tirouflet* und Mitarbeitern (71, 72) bei den racem. Ferrocenderivaten festgestellt worden.



Cyclisiert man z. B. racem. (40), so wären vier Ketone ((42) und (43) (a) bzw. (b)) zu erwarten, von denen jeweils zwei (a, b) ein Racemat bilden. (In den Formeln sind die stereochemischen Symbole angeführt und mit F bzw. Z indiziert, um die Zuordnung zum ferrocen- bzw. zentrochiralen Teil des Moleküls zu kennzeichnen und die Diskussion zu erleichtern; vgl. Formelübersicht 4.)

Geht man aber nicht vom Racemat, sondern von *einem* Enantiomeren aus, dann können nur mehr *zwei* Ketone entstehen: Z. B. (42b) und (43a), wenn man (S)-(40) einsetzt. Diese sind diastereomer und sollten daher (z. B. durch Chromatographie) trennbar sein. Wird dann in einem dieser beiden optisch aktiven Ketone die Lage der Phenylgruppe (*exo*- oder *endo*-, vgl. (42) bzw. (43)) ermittelt, so kann aus der vorher bestimmten Absolutkonfiguration des Chiralitätszentrums – im gewählten Beispiel (S)<sub>Z</sub> – auf die Absolutkonfiguration des ferrocenchiralen Teiles geschlossen werden: (R)<sub>F</sub> oder (S)<sub>F</sub>.

Spaltung der racem.  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -ferrocenylbuttersäure (40) über das Salz mit (-)- $\alpha$ -Phenäthylamin lieferte die rechtsdrehende Säure, deren Absolutkonfiguration durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> zur (+)- $\alpha$ -Phenylglutarsäure ermittelt werden konnte (16); für diese war schon früher die (S)-Konfiguration bewiesen worden (79). Racematspaltung des entsprechenden Cymantrenderivates (41) – ebenfalls über die Phenäthylaminsalze – ergab beide Antipoden der Säure ( $[\alpha]_D +48^\circ$  bzw.  $-41^\circ$ ), wenn auch nicht in optisch reiner Form (9). Auf Grund der ORD-Kurven (zumindest im Gebiet von 656–484 m $\mu$ ) kommt auch hier dem (+)-Antipoden die (S)-Konfiguration zu, und vice versa (vgl. (67)).

Formelübersicht 4<sup>7</sup>

In beiden Fällen (40 und 41) führte die Cyclisierung mit Polyphosphorsäure zu dem erwarteten Ketongemisch, das sich durch präparative *DC* auftrennen ließ (9, 16). Aus den optisch aktiven Säuren erhielt man aktive Ketone: Jeweils aus den rechtsdrehenden Enantiomeren das Gemisch der linksdrehenden Ketone und umgekehrt. Unter den relativ energiereichen Cyclisierungsbedingungen ist aber zumindest mit teilweiser Racemisierung am asymmetrischen C-Atom zu rechnen; außerdem werden dabei die Produkte eher nach ihrer thermodynamischen Stabilität gebildet werden.

<sup>7</sup> Hier und in Formelübersicht 5 sind alle Drehungen  $[\alpha]_D$ -Werte in Benzol. Ph = Phenyl.

Cyclisierung des Ferrocenderivates (40) mit *TFEA* hingegen verlief sehr rasch, und es entstand sowohl aus der racemischen als auch optisch aktiven Säure ein einheitliches Keton, das in letzterem Fall stark linksdrehend war ( $[\alpha]_{\text{D}} -614^{\circ}$ , Benzol). Das Cymantrenderivat (41) reagiert wegen der größeren Trägheit dieses Metallocens gegenüber elektrophilen Reaktionen, d.h. geringerer Aromatizität, mit *TFEA* nicht (9).

Es folgt daraus, daß der Ringschluß mit *TFEA* in hohem Ausmaß (> 95 %) stereoselektiv verläuft, und bereits aus diesem Ergebnis konnte die Konfiguration des fraglichen linksdrehenden Ketons (42b) vorhergesagt werden. Wenn man nämlich als bevorzugte Konformation des Übergangszustandes (der bei einer solch raschen und daher kinetisch kontrollierten Reaktion zweifellos für die Stereochemie des Endproduktes verantwortlich ist) diejenige annimmt, bei der die beiden großen Reste (*Fc* und Phenyl) möglichst weit voneinander entfernt sind (vgl. (44)), dann wird der Ringschluß überwiegend in eine Richtung verlaufen (40  $\rightarrow$  42b). Im anderen Fall (40  $\rightarrow$  43a) wäre eine beträchtliche Energiebarriere zu überwinden, wie sich an Modellen deutlich zeigen läßt. Daraus folgt, daß die Phenylgruppe im (–)-Keton (42b) die *exo*-Position einnehmen und dieser Verbindung die 1-(*R*)-Konfiguration zukommen sollte.

Diese Annahme konnte dann auch wie folgt experimentell bestätigt werden: Reduktion von (42b) mit  $\text{LiAlH}_4$  ergab die Mischung der beiden epimeren Carbinole (45, 46); hier war das Verhältnis noch stärker zugunsten des *endo*-Carbinols verschoben als bei (11) und (12), nämlich 1:18. (45) und (46) konnten zu einem stark rechtsdrehenden cyclischen Vinylderivat (Ferroceno-phenylcyclohexadien (47)) dehydratisiert werden, in dem also das Chiralitätszentrum eliminiert war. Wieder tritt uns die signifikante Änderung der Drehrichtung beim Übergang vom Keton zur Vinylverbindung entgegen, die den bisherigen Ergebnissen analog ist (vgl. (13, 39)).

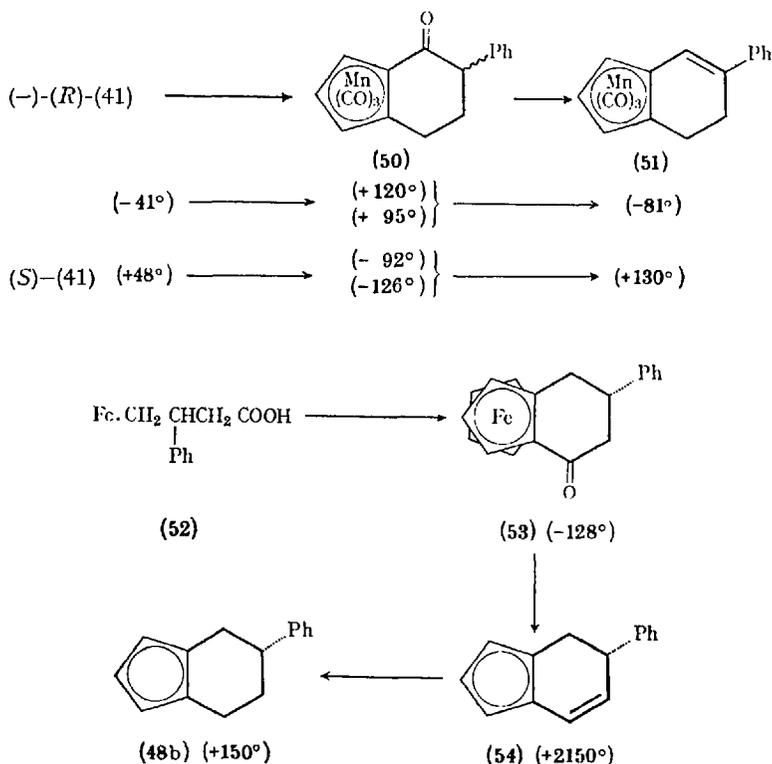
Bei der katalytischen Hydrierung von (+)-(47) mußte die  $\text{H}_2$ -Addition aus ersichtlichen sterischen Gründen von „außen“ erfolgen (vgl. (77)) und damit zu einem *endo*-„Phenylkohlenwasserstoff“ (48a) führen ( $[\alpha]_{\text{D}} -150^{\circ}$ ). Andererseits führte Reduktion des linksdrehenden Ketons (42b) sowohl nach *Clemmensen* als auch mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  zu einem epimeren „Kohlenwasserstoff“ (49), wie sich aus seinem Drehwert ( $[\alpha]_{\text{D}} -50^{\circ}$ ) ergab. Damit war der Beweis für die Konfiguration der Phenylgruppe in (–)-(49) (*exo*) erbracht und gleichzeitig die absolute Konfiguration von (–)-( $\alpha$ -Keto- $\beta$ -phenyl-tetramethylen)-ferrocen (42b) als 1-(*R*) ermittelt.

Die Verhältnisse bei den entsprechenden Cymantren-Derivaten (41, 50) lagen ähnlich (vgl. Formelübersicht 5); allerdings war hier die Stereo-

selektivität des Ringschlusses wegen der anzuwendenden energischen Bedingungen viel geringer (9). Eliminierung des Chiralitätszentrums aus (50) durch Reduktion ( $\text{NaBH}_4$ ) und Dehydratisierung führte zur optisch aktiven cyclischen Vinylverbindung (51). Auch hierbei traten die charakteristischen Drehwertverschiebungen auf: Aus dem Gemisch der beiden epimeren (-)-Ketone, die aus der (-)-Säure (41) entstanden waren, erhielt man ein linksdrehendes Cyclohexadienderivat, und umgekehrt.

Schließlich wurde auch die zu (40) isomere  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -ferrocenylbuttersäure (52) mit *TFEA* cyclisiert (16); dabei entstand wieder ein einheitliches Keton: ( $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -phenyltetramethylen)-ferrocen (53). In

## Formelübersicht 5



diesem Fall blieben Versuche zur Racematspaltung der Säure (52) erfolglos, und es wurde daher das racemische Keton (53) über sein Menthydrizon gespalten, wobei man ein linksdrehendes Produkt erhielt. Aus der Konformationsanalyse des Übergangszustandes ließ sich auch hier

nicht nur der stereoselektive Ringschluß erklären, sondern auch eine Aussage über die Stellung der Phenylgruppe (*endo* (53)) machen (16).

Der experimentelle Beweis gelang durch Überführung in den „Phenylkohlenwasserstoff“ (48b) (vgl. Formelübersicht 5), der auf Grund des Vorzeichens und der Größe seiner spezifischen Drehung eine Korrelation mit den oben erwähnten epimeren Produkten (48a, 49) erlaubte (16). Die Drehung ( $[\alpha]_D +150^\circ$ ) kennzeichnet (48b) eindeutig als Verbindung der angegebenen Konfiguration, und somit besitzt das linksdrehende Keton (53) in Analogie zu (42b) ebenfalls die 1-(*R*)-Konfiguration.

Als Zwischenprodukt in der Reaktionsfolge (53)  $\rightarrow$  (48b) ist auch hier wieder das stark rechtsdrehende Phenylcyclohexadien-Derivat (54) von Interesse.

### 3.6.3. Physikalische Methoden

3.6.3.1. *Röntgenographie*. Metallocene sind infolge der im Molekül „eingebauten“ Übergangsmetalle für die Anwendung der direkten röntgenographischen Methode zur Bestimmung der Absolutkonfiguration (12, 31) prädestiniert. Diesbezügliche Untersuchungen werden gegenwärtig am rechtsdrehenden Keton (7) ausgeführt, doch liegen noch keine Ergebnisse vor.

3.6.3.2. *Optische Rotationsdispersion (ORD) und Circular dichroismus (CD)*. Die ursprünglich (58) vorgeschlagene Oktantenregel (10, 12) scheint auf das vorliegende Problem (Keton (7)) nicht anwendbar zu sein, da es sich ja um ein Cyclohexanon-Derivat handelt (vgl. (11)). Die Übereinstimmung der auf Grund der Oktantenregel postulierten Absolutkonfiguration von (+)-(7) (58) mit der tatsächlichen Konfiguration dürfte also eher zufällig sein (14).

Hingegen läßt sich aus einer modifizierten Oktantenregel für Cyclohexenone (69) die absolute Konformation von Metallocen-Ketonen des allgemeinen Typs (7) auf Grund des Vorzeichens des optischen Circular dichroismus (76) des  $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges ableiten (17).

Ferrocenketone wie (7) oder (42) absorbieren bei 470 und 340  $\mu$  (17, 60). Für die analogen Cymantren-Verbindungen (37, 50) liegt die kurzwellige Absorptionsbande bei 335–340  $\mu$ . Obwohl schon auf Grund des vorliegenden Vergleichsmaterials ähnlicher Systeme die Lage der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande zwischen 320 und 350  $\mu$  zu erwarten war (vgl. (69)), schien eine sichere Zuordnung durch Vergleich der CD-Kurven des Ketons (42b) mit dem daraus erhaltenen Cyclohexadienderivat (47) möglich (vgl. Abb. 4). Nur (42b) zeigt bei 335  $\mu$  einen ausgeprägten CD (16, 17). Ein weiterer, schlüssiger Beweis für die Lage der fraglichen

Bande ergibt sich aus der Konformationsanalyse von (53). In diesem *endo*-Phenyl-keton kann die Phenylgruppe nur die äquatoriale Position einnehmen; dadurch wird die Carbonylgruppe in „*exo*“-Stellung fixiert (vgl. Abb. 5). Bei der bekannten Absolutkonfiguration 1-(*R*) und der fixierten Konformation folgt aus der Oktantenprojektion (Abb. 5) das Vorzeichen für den *CD* der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande (69). Es ist in Einklang mit dem für (-)-(53) bei  $336 \text{ m}\mu$  gemessenen *CD*:  $\Delta \epsilon \approx -6$ . In der Abb. 4 sind auch die *CD*-Kurven für weitere Metallocenketone bekannter Absolutkonfiguration wiedergegeben. Bei allen rechtsdrehenden Ketonen mit der Konfiguration 1-(*S*) tritt also um  $340 \text{ m}\mu$  ein positiver *CD* auf, und vice versa.

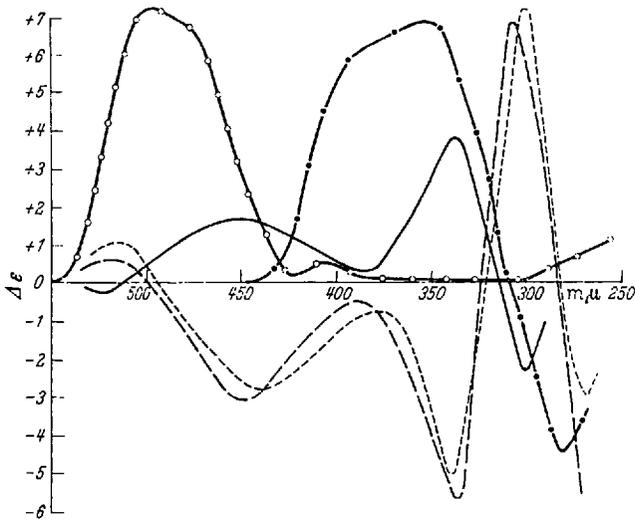


Abb. 4. Optischer Circulardichroismus. (+)-(7) (—); (+)-(37) (---); (-)-(42b) (---); (-)-(53) (·····) und (+)-(47) (-o-o-). Für die Aufnahme und Interpretation sind wir Herrn Doz. Dr. G. Snatzke, Universität Bonn, zu großem Dank verpflichtet.

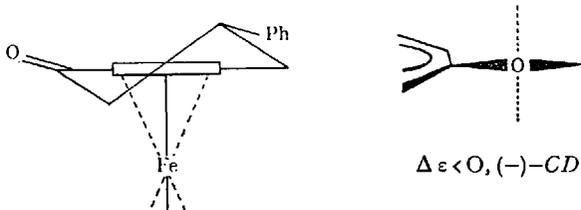


Abb. 5. Konformation und Oktantenprojektion von (-)-(53) (17, 69).

Aus der modifizierten Oktantenregel ergeben sich damit für alle diese *homoannular* überbrückten Metallocenketone (7, 37, 42, 53) mit großer Wahrscheinlichkeit die Absolutkonformationen mit der CO-Gruppe in „*exo*“-Position (vgl. Abb. 5) (17).

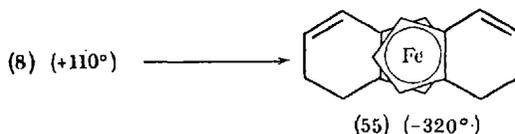
3.6.3.3. *Rechenverfahren.* Die bisher erwähnten Ergebnisse der Ferrocenreihe bezüglich der Absolutkonfiguration und -konformation konnten durch die Anwendung des halbempirischen Rechenverfahrens von Brewster (1, 2) voll bestätigt werden. Für die epimeren Carbinole (+)-(11) und -(12) konnte aus den Ergebnissen der Rechnung direkt (d.h. unabhängig von den chemischen Methoden) auf die absolute Konfiguration geschlossen werden (17). Zur Berechnung der molaren Drehungen wurden solche optisch aktiven Derivate des 1,2-Tetramethylen-Ferrocens (Ferroceno-cyclohexens) herangezogen, die zusätzlich zur Ferrocenchiralität im anellierten Cyclohexenring noch Chiralitätszentren enthalten (z.B. (11, 12, 45, 46, 48, 49)). Durch Beschränkung auf Epimerenpaare wurde der Einfluß des zwischen 440 und 500  $m\mu$  (d.h. nahe bei 589  $m\mu$ ) absorbierenden Ferrocenchromophors (56) – und damit ein etwa auftretender Cotton-Effekt – ausgeschaltet. Ein solcher Effekt würde ja Berechnungen nach der Brewster-Methode in Frage stellen. Tatsächlich war in allen Fällen die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Drehwerten ausgezeichnet; es sei darauf hingewiesen, daß in einzelnen Fällen (z.B. (48, 49)) die Berechnungen vor den experimentellen Ergebnissen vorlagen (17).

3.6.3.4. *Optischer Vergleich.* Auf die Tatsache, daß der Freudenbergische Verschiebungssatz auch bei optisch aktiven Metallocenen Gültigkeit besitzt, wurde schon mehrfach hingewiesen (Abschn. 3.5.). Die bei der Umwandlung der Ketone in die entsprechenden cyclischen Vinyl-derivate auftretende ausgeprägte Umkehr der Drehrichtung bei 589  $m\mu$  scheint zur Ermittlung der Absolutkonfiguration derartiger Systeme sehr geeignet zu sein. Es ist ja in allen Fällen bei Überführung eines 1-(S)-Ketons in das Cyclohexadien-Derivat stark negative Drehwertverschiebung zu beobachten (und vice versa) (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3. *Änderung von  $[\alpha]_D$  (Benzol) bei Umwandlung von Metallocenocyclohexenonen in -cyclohexadiene (Freudenbergischer Verschiebungssatz)*

Cyclohexenon			Cyclohexadien	
Nr.	Absolutkonfiguration	$[\alpha]_D$	Nr.	$[\alpha]_D$
(7)	1-(S)	+580°	(13)	-2090°
(37)	1-(S)	+454°	(39)	-2040°
(42 b)	1-(R)	-614°	(47)	+2250°
(53)	1-(R)	-128°	(54)	+2150°

Dieser Effekt ermöglichte auch eine Aussage bezüglich der Absolutkonfiguration des früher erwähnten Bis-( $\alpha$ -ketotetramethylen)ferrocens (8), also des ersten *tetrasubstituierten* optisch aktiven Ferrocenderivates (14). Der rechtsdrehende Antipode ( $[\alpha]_{578} +110^\circ$ ) ergab nach Reduktion und Dehydratisierung ein linksdrehendes Bis-Vinylderivat (55) ( $[\alpha]_{\text{D}} -320^\circ$ ), so daß ihm mit hoher Wahrscheinlichkeit die 1-(*S*),1'-(*S*)-Konfiguration zukommt.



#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Für die Ermittlung der Absolutkonfiguration *homoannular* überbrückter Metallocenketone des allgemeinen Typs (7) bzw. (37) stehen also zwei einfache und – vorbehaltlich eines noch größeren Untersuchungsmaterials – sehr verlässliche Methoden zur Verfügung: Die experimentell einfach auszuführende Umwandlung in Cyclohexadien-Derivate (z.B. (13, 39)) mit Ermittlung der dabei auftretenden Drehwertänderung, und der optische *CD*. Solche Ketone können relativ leicht in  $\alpha$ -disubstituierte Metallocene umgewandelt bzw. mit anderen optisch aktiven Derivaten korreliert werden. Da diese Untersuchungen auch noch auf weitere Metallocene ausgedehnt werden können (diesbezügliche Arbeiten an Derivaten des Benzol-Cr-tricarbonyls sind im Gange), steht der stereochemischen Forschung also ein neues, weites Feld offen.

Dies gilt auch für die Stereoisomerie der bisher nur wenig untersuchten  $\beta$ -disubstituierten und polysubstituierten Metallocene, wobei allerdings vielleicht Schwierigkeiten – entweder bei der Darstellung reiner Isomere oder bei der chemischen Korrelation – zu erwarten sind. Einzelne Ansätze in dieser Richtung lassen aber erkennen, daß auch hier in absehbarer Zeit interessante Ergebnisse, vor allem bei Anwendung physikalischer Methoden (*ORD*, *CD*), zu erwarten sein werden.

Zweifellos werden dann bei Vorliegen eines genügend großen Versuchsmaterials alle diese experimentellen Ergebnisse einer theoretischen Interpretation zugänglich sein, und auch in dieser Richtung sind schon erste Schritte unternommen worden (vgl. (17)). Kürzlich konnten die bisherigen Resultate bei  $\alpha$ -disubstituierten Metallocenen in einer Regel über die Beziehung zwischen Absolutkonfiguration und Vor-

zeichen der optischen Drehung zusammengefaßt werden (*Falk, Schlögl, Tetrahedron* [London] im Druck).

Zahlreiche Aspekte dieses neuen und noch im Fluß befindlichen Kapitels der Stereochemie sind für viele Zweige der chemischen Wissenschaft – von der rein präparativen organischen Chemie bis zu theoretischen Grenzgebieten – von Interesse, und man darf der weiteren Entwicklung mit berechtigter Erwartung entgegenblicken.

*Den Herren Prof. K. Mislow, Princeton-University, USA, und Prof. V. Prelog, E.T.H., Zürich, bin ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.*

## Literatur

1. *Brewster, J. H.*: A useful model of optical activity. I. Open chain compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5475 (1959).
2. — The optical activity of saturated cyclic compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5483 (1959).
3. *Bunker, P. R.*: The vibrational selection rules and torsional barriers of ferrocene. *Molecular Physics* **9**, 247 (1965).
4. *Cahn, R. S.*: An introduction to the sequence rule. A system for the specification of absolute configuration. *J. chem. Education* **41**, 116 (1964).
5. —, *C. K. Ingold*, and *V. Prelog*: The specification of asymmetric configuration in organic chemistry. *Experientia* [Basel] **12**, 81 (1956).
6. — — Spezifikation der molekularen Chiralität. *Angew. Chem.*, **78**, 413 (1966).
7. *Cais, M.*, and *A. Modiano*: New derivatives of cyclopentadienyl-manganese tricarbonyl. *Chem. and Ind.* **1960**, 202.
8. — and *N. Narkis*: Organometallic studies VIII. Application of the Schmidt reaction to metallocenyl ketones. *J. Organometal. Chem.* **3**, 188 (1965).
9. *Cottis, S. G.*, *H. Falk*, and *K. Schlögl*: The absolute configurations of ( $\alpha$ -keto- and  $\alpha$ -keto- $\beta$ -phenyl-tetramethylene)-cyclopentadienyl manganese tricarbonyl. *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 2857.
10. *Djerassi, C.*: Optical rotatory dispersion. McGraw-Hill Book Comp., New York 1960.
11. — and *J. E. Gurst*: Optical rotatory dispersion studies XCV. Effect of ring size in some bicyclic ketones. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1755 (1964).
12. *Elie, E. L.*: Stereochemistry of carbon compounds. McGraw-Hill Book Comp., New York 1962.
13. *Falk, H.*: Die Ermittlung der absoluten Konfiguration von axial- und planar-asymmetrischen Verbindungen. *Österr. Chem. Ztg.* **66**, 242 (1965).
14. — u. *K. Schlögl*: Ferrocenasymmetrie III. Die Konfiguration von Mono- und Bis-( $\alpha$ -ketotetramethylen)-ferrocen. *Mh. Chem.* **96**, 266 (1965).
15. — — Über die Ermittlung der absoluten Konfiguration von Carbinolen mittels  $\alpha$ -Phenylbuttersäure-anhydrid. Beiträge zur Klärung des Mechanismus. *Mh. Chem.* **96**, 276 (1965).

16. — — Ferrocenasymmetrie IV. Die Absolutkonfiguration von ( $\beta$ - und  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -ketotetramethylen)-ferrocen. Mh. Chem. 96, 1065 (1965).
17. — — Ferrocenasymmetrie V. Die Anwendung eines halbempirischen Rechenverfahrens auf optisch aktive Ferrocenderivate. Mh. Chem. 96, 1081 (1965).
18. *Goldberg, S. I., and J. S. Crowell*: Multinuclear ferrocenes III. Acetylation of biferrocenyl. J. org. Chemistry 29, 996 (1964).
19. — and *R. L. Matteson*: Multinuclear ferrocenes II. Syntheses of substituted biferrocenyls. J. org. Chemistry 29, 323 (1964).
20. *Hill, E. A., and J. H. Richards*: Carbonium ion stabilization by metallocene nuclei III. Evidence for metal participation. J. Amer. chem. Soc. 83, 4216 (1961).
21. *Horeau, A.*: Principe et application d'une nouvelle methode de determination des configurations dite „par dedoublement partiel“. Tetrahedron Letters [London] 1961, 506.
22. — Determination des configurations par „dedoublement partiel“ II. Precisions et complements. Tetrahedron Letters [London] 1962, 965.
23. *Jaffé, H. H., and M. Orchin*: Symmetry in chemistry. John Wiley and Sons, New York 1964.
24. *Kealy, T. J., and P. L. Pauson*: A new type of organo-iron compound. Nature [London] 168, 1039 (1951).
25. *Lednicer, D., and C. R. Hauser*: Structure of the product of anomalous Leuckart reaction of 2-ferrocenylethylamine. A route to 1,2-disubstituted ferrocenes. J. org. Chemistry 24, 43 (1959).
26. *Lindsay, J. K., and C. R. Hauser*: Aminomethylation of ferrocene to form N,N-dimethylaminomethylferrocene and its conversion to the corresponding alcohol and aldehyde. J. org. Chemistry 22, 355 (1957).
27. *Little, W. F.*: Metallocenes, in: Survey of progress in chemistry 7, 133 (1963).
28. *Mandelbaum, A., Z. Neuwirth, and M. Cais*: Organometallic studies VII. The resolution of an arenechromium tricarbonyl racemic mixture. Inorg. Chemistry 2, 902 (1963).
29. *Maoz, N., A. Mandelbaum, and M. Cais*: Mass spectra of  $\pi$ -bonded organometallic compounds. Tetrahedron Letters [London] 1965, 2087.
30. *Mason, S. F., A. J. McCaffery, and R. E. Ballard*: The absolute configurations of trigonal metal complexes. J. chem. Soc. [London] 1965, 2883.
31. *Mislow, K.*: Introduction to stereochemistry. W. A. Benjamin Inc., New York 1965.
32. *Nagai, Y., J. Hooz, and R. A. Benkeser*: The use of NMR spectroscopy as a structural probe in ferrocene chemistry. Bull. chem. Soc. Japan 37, 53 (1964).
33. *Nesmeyanov, A. N., N. A. Volhenau, and V. D. Vilchevskaya*: Intramolecular acylation in the ferrocene series. Doklady Akad. Nauk. SSSR 111, 362 (1956); C. A. 51, 9600b (1957).
34. *Osgerby, J. M., and P. L. Pauson*: Ferrocene derivatives VIII. Tetrahydroprido-ferrocenes. J. chem. Soc. [London] 1961, 4600.
35. *Paiano, G., R. Palumbo, A. Musco, and A. Panunzi*: The resolution of the fumaric acid-iron-tetracarbonyl complex. Tetrahedron Letters [London] 1965, 1067.
36. *Pauson, P. L.*: Ferrocene and related compounds. Quart. Rev. chem. Soc. [London] 9, 391 (1955).

37. *Plesske, K.*: Ringsubstitutionen und Folgereaktionen an Aromaten-Metall- $\pi$ -Komplexen I, II. *Angew. Chem.* 74, 301, 347 (1962).
38. *Prelog, V.*, u. *H. Gerlach*: Cycloenantimerie und Cyclodiastereomerie. *Helv. chim. Acta* 47, 2288 (1964).
39. *Price, G.*: D. Phil. Thesis, Oxford 1962. *Pers. Mittlg. von Prof. M. C. Whiting.*
40. *Rausch, M. D.*: Metallocene chemistry — a decade of progress. *Canad. J. Chem.* 41, 1289 (1963).
41. — The acetylation of biferrocenyl. *J. org. Chemistry* 29, 1257 (1964).
42. — *P. Shaw, D. Mayo, and A. M. Lovelace*: Derivatives of Ferrocene V. The preparation of some N-substituted ferrocene-carboxamides. *J. org. Chemistry* 23, 505 (1958).
43. *Riemschneider, R.*, u. *D. Helm*: Über Ferrocen und verwandte Verbindungen VI. Stereoisomere Ferrocen-Substitutionsprodukte. *Liebigs Ann. Chem.* 646, 10 (1961).
44. — u. *W. Herrmann*: Racematspaltung an Disubstitutionsprodukten des Cyclopentadienyl-Mangan-tricarbonyls. *Liebigs Ann. Chem.* 648, 68 (1961).
45. — *K. Petzold* u. *W. Herrmann*: Manganorganische Verbindungen VIII. Isomerie bei Substitutionsprodukten des Methylcyclopentadienyl-Mangan-tricarbonyls. *Z. Naturforsch.* 16b, 279 (1961).
46. *Rinehart, K. L. jr., D. E. Bublitz, and D. H. Gustafson*: Organic chemistry of ferrocene VI. Acetylation of mono-, di- and tri-bridged ferrocenes. *J. Amer. chem. Soc.* 85, 970 (1963).
47. — *R. J. Curby, jr., D. H. Gustafson, K. G. Harbison, R. E. Bozak, and D. E. Bublitz*: Organic chemistry of ferrocene V. Cyclization of  $\omega$ -ferrocenylaliphatic acids. *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3263 (1962).
48. — and *K. L. Motz*: Geometrical Isomers in substituted ferrocenes. *Chem. and Ind.* 1957, 1150.
49. — — and *S. Moon*: Organic chemistry of ferrocenes I. The acetylation of dialkylferrocenes. *J. Amer. chem. Soc.* 79, 2749 (1957).
50. *Rosenblum, M.*: Correlation of infrared spectra with the structure of substituted ferrocenes. *Chem. and Ind.* 1958, 953.
51. — Chemistry of the iron group metallocenes: Ferrocene, ruthenocene and osmocene. Part. I. John Wiley and Sons, Interscience New York 1965.
52. — *A. K. Banerjee, N. Danieli, R. W. Fish, and V. Schlatter*: The structure and chemistry of ferrocene VII. Bridged ferrocenes. *J. Amer. chem. Soc.* 85, 316 (1963).
53. — and *W. G. Howells*: The structure and chemistry of ferrocene V. Intraannular electronic effects. *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1167 (1962).
54. — and *R. B. Woodward*: The structure and chemistry of ferrocene III. Evidence pertaining to the ring rotational barrier. *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5443 (1958).
55. *Schlögl, K.*: Ferrocen und verwandte Metall-cyclopentadienyle. Eine neue Klasse metallorganischer Verbindungen. *Österr. Chem. Ztg.* 59, 93 (1958).
56. — u. *H. Egger*: Ferrocenderivate XIX. Lichtabsorption von Ferrocenylpolyenen. *Liebigs Ann. Chem.* 676, 88 (1964).
57. — u. *H. Falk*: Die absolute Konfiguration von 1,2-( $\alpha$ -Kctotetramethylen)-ferrocen. *Angew. Chem.* 76, 570 (1964); *Intern. Edition* 3, 512 (1964).
58. — u. *M. Fried*: Über optisch aktive Kohlenwasserstoffe der Ferrocenreihe. *Tetrahedron Letters* [London] 1963, 1473.

59. — — Ferrocenasymmetrie I. Darstellung und Racematspaltung von asymmetrischen Aminen und Aldehyden der Ferrocenreihe. *Mh. Chem.* **95**, 558 (1964).
60. — — u. *H. Falk*: Ferrocenasymmetrie II. Die relative Konfiguration von optisch aktiven,  $\alpha$ -disubstituierten Ferrocenderivaten. *Mh. Chem.* **95**, 576 (1964).
61. — u. *A. Mohar*: Eine schonende Methode zur Dehydratisierung von Ferrocenylcarbinolen. *Naturwissenschaften* **48**, 376 (1961).
62. — — Über Ferrocenderivate VI. Synthesen und Reaktionen von Acetylen-carbinolen- und -glykolen des Ferrocens. *Mh. Chem.* **92**, 219 (1961).
63. — — u. *M. Peterlik*: Ferrocenderivate VIII. Darstellung von Alkylferrocenen aus Acylferrocenen durch Reduktion mit Lithiumalanat-Aluminiumchlorid. *Mh. Chem.* **92**, 921 (1961).
64. — *H. Pelousek* u. *A. Mohar*: Ferrocenderivate VII. Dünnschichtchromatographie von Ferrocenderivaten. *Mh. Chem.* **92**, 533 (1961).
65. — u. *M. Peterlik*: Ferrocenderivate XIII. Über die Synthese von Tris- und Tetrakis-trimethylen-ferrocen. *Mh. Chem.* **93**, 1328 (1962).
66. — — u. *H. Seiler*: Ferrocenderivate XII. Über die Synthese von Bis-trimethylen-ferrocen. *Mh. Chem.* **93**, 1310 (1962).
67. *Sjöberg, B.*: Stereochemical studies X. Relation between optical rotatory dispersion and configuration for some carboxylic acids. *Acta chem. scand.* **14**, 273 (1960).
68. *Slocum, D. W.*, *B. W. Rockett*, and *C. R. Hauser*: Ring metalation of dimethylaminomethylferrocen. Syntheses of 1,2-disubstituted ferrocenes. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1241 (1965).
69. *Snatzke, G.*: Circular dichroismus VIII. Modifizierung der Oktantenregel für  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone: Theorie. *Tetrahedron [London]* **21**, 413 (1965).
70. *Thomson, J. B.*: Molecular asymmetry in the ferrocene series. *Tetrahedron Letters [London]* **1959/6**, 26.
71. *Tirouflet, J.*, *R. Dabard* et *B. Gautheron*: Voie d'accès aux isomères exo et endo dans la série du ferrocène. Action du ferrocène sur les anhydrides succiniques substitués. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **256**, 1315 (1963).
72. — — — Recherches dans la série des métallocènes V. Condensation du ferrocène sur les anhydrides de diacides. Orientation de la réaction dans le cas des composés dissymétriques. *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 96.
73. — *J. P. Monin*, *G. Tainturier* et *R. Dabard*: Problèmes d'isomérisation et hétéroannulaire dans la série du ferrocène. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **256**, 433 (1963).
74. — *G. Tainturier* et *R. Dabard*: Recherches dans la série des métallocènes IV. Sur une méthode générale d'identification des isomères polysubstitués du ferrocène. *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 2403.
75. *Trifan, D. S.*, and *R. Bacskai*: The role of iron in carbonium ion reactions of ferrocene derivatives. *Tetrahedron Letters [London]* **1960/13**, 1.
76. *Velluz, L.*, *M. Legrand*, and *M. Grosjean*: Optical circular dichroism. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1965.
77. — *J. Valls* u. *G. Nominé*: Fortschritte in der Totalsynthese von Steroiden. *Angew. Chem.* **77**, 185 (1965).

K. Schlögl

78. *Ware, J. C., and T. G. Traylor*: Resonance stabilization of  $\alpha$ -ferrocenyl carbonium ions. *Tetrahedron Letters* [London] 1965, 1295.
79. *Westman, L.*: Optical resolution and configuration of  $\alpha$ -phenylglutaric acid. *Arkiv Kemi* 11, 431 (1957).
80. — and *K. L. Rinehart, jr.*: An optically active ferrocene carboxylic acid. *Acta chem. scand.* 16, 1199 (1962).
81. *Wolff, H.*: Die Schmidt-Reaktion. *Org. Reactions* 3, 307 (1947).
82. *Woodward, R. B., T. P. Kohmann, and G. C. Harris*: A new optically active reagent for carbonyl compounds. The resolution of dl-camphor. *J. Amer. chem. Soc.* 63, 120 (1941).

(Eingegangen am 15. Oktober 1965)