

Anion ist nicht möglich, da eine Zuordnung von Ni-Ni-Bindungen nur unter willkürlichen Annahmen möglich ist. Ähnliche Schwierigkeiten hatten wir auch schon bei anderen Chalkogenidonickelclustern^[1]. Insofern ist es nicht überraschend, daß die 18-Elektronenregel oder topologische Regeln nicht erfüllt sind^[14].

Arbeitsvorschriften

1: 0.16 g (1 mmol) FeCl₃ und 0.26 g (1 mmol) PPh₃ werden in 80 mL Dichlorethan aufgenommen. In der roten Lösung verbleibt ein Bodensatz. Anschließend wird die Lösung vorsichtig mit 1 mL (4 mmol) PhSeSiMe₃ überschichtet. Die Lösung entfärbt sich an der Phasengrenze, wobei spontan ein weißer Rückstand ausfällt. Im Verlauf von 24 h wird die Lösung zunächst dunkelgrün und danach dunkelbraun. Entlang der Diffusionsgrenze wachsen an den Gefäßwänden lange dunkle Nadeln von **1**. Ausbeute 90%. Setzt man dagegen in einer heterogenen Reaktion 0.24 g (2 mmol) FeCl₂ mit 0.52 g (2 mmol) PPh₃ und 1 mL (4 mmol) PhSeSiMe₃ um, so erhält man neben **1** einen pyrophoren Rückstand, bei dem es sich vermutlich um elementares Eisen handelt.

2: 4.44 g (6.7 mmol) [NiCl₂(PPh₃)₂] und 2.8 g (23.9 mmol) NaSeMe werden in 100 mL THF aufgenommen und einige Minuten gerührt. Die Suspension färbt sich dunkelrot. Nach mehreren Wochen Reaktionszeit findet sich neben einem Pulver aus NaCl und anderen Reaktionsrückständen ein schwarzer kristalliner Rückstand. Die Kristalle von **2** haben die Form trikliner Rauten.

Eingegangen am 2. September 1994 [Z 7287]

Stichworte: Cluster · Eisenverbindungen · Komplexe mit Selenliganden · Nickelverbindungen

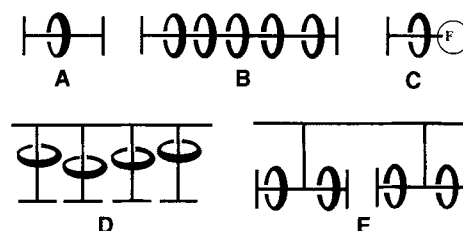
- [1] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277; H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *ibid.* **1993**, *105*, 1365 bzw. **1993**, *32*, 1302; D. Fenske, H. Krautscheid, *ibid.* **1990**, *102*, 1513 bzw. **1990**, *29*, 1453; D. Fenske, J. Steck, *ibid.* **1993**, *105*, 254 bzw. **1993**, *32*, 238; S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *ibid.* **1994**, *106*, 786 bzw. **1994**, *33*, 746.
- [2] Röntgenstrukturanalysen: Stoe-Stadi-IV- und Stoe-IPDS-Diffraktometer (MoK_α-Strahlung, empirische Absorptionskorrektur); Datensammlung und Verfeinerung (Shelxs-86, Shelxl-93, Schakal). **1** · 4 C₂H₄Cl₂: Gitterkonstanten (200 K): *a* = *b* = 2535.5 (12), *c* = 1391.3 (6) pm; *α* = *β* = *γ* = 90°, *V* = 8944.3 × 10⁶ pm³; Inversionszwillung, Raumgruppe P4₂c (Nr. 114), *Z* = 2, *μ*(MoK_α) = 58.4 cm⁻¹, 2*θ*_{max} = 56°, 25294 Reflexe, davon 10556 mit *I* > 2σ(*I*), anisotrope Verfeinerung; *R*₁ = 0.082. Die Phenylgruppen sind zum Teil fehlgeordnet. **1** · 5 C₂H₄Cl₂: Gitterkonstanten (200 K): *a* = 1372.3 (9), *b* = 2542.4 (12), *c* = 2578.3 (12) pm, *α* = *β* = *γ* = 90°, *V* = 8995.5 × 10⁶ pm³; Raumgruppe *Pmmn* (Nr. 59), *Z* = 2, *μ*(MoK_α) = 58.7 cm⁻¹, 2*θ*_{max} = 52°, 9678 Reflexe, davon 5638 unabhängig mit *I* > 2σ(*I*), Fe, Se anisotrop, C isotrop, *R*₁ = 0.082. **2**: Gitterkonstanten (200 K): *a* = 1348.7 (7), *b* = 1596.3 (11), *c* = 1847.5 (8) pm, *α* = 97.18 (4), *β* = 106.71 (4), *γ* = 103.05 (3), *V* = 3633.5 × 10⁶ pm³; Raumgruppe *PT* (Nr. 2), *Z* = 1, *μ*(MoK_α) = 79.5 cm⁻¹, 2*θ*_{max} = 52°, 36312 Reflexe, davon 15851 unabhängig mit *I* > 4σ(*I*), 801 Parameter (Ni, Se, P, O, Na, C anisotrop, die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet). *R*₁ = 0.080, *R*₂ = 0.076. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58694 angefordert werden.
- [3] W. Bronger, P. Müller, *J. Less Common Met.* **1984**, *100*, 241; W. Bronger, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 52; J. T. Hoggins, H. Steinfink, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 673; J. T. Lemley, J. M. Jenks, J. T. Hoggins, Z. Eliezer, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **1976**, *16*, 117; H. Y. Hong, H. Steinfink, *ibid.* **1972**, *5*, 93; J. S. Swinnea, H. Steinfink, *ibid.* **1980**, *32*, 329.
- [4] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 418.
- [5] K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3905.
- [6] J.-F. You, B. S. Snyder, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6589; J.-F. You, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1431; J.-F. You, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2697.
- [7] J. Ensling, Universität Mainz, persönliche Mitteilung.
- [8] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, *265*, 1054; K. L. Taft, S. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9629.
- [9] J. J. Girerd, G. C. Papaefthymiou, A. D. Watson, E. Gamp, K. S. Hagen, N. Edelstein, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5941; S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 840.

- [10] S. Otsuka, M. Kamata, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3011; K. S. Hagen, G. Christou, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 309; G. Christou, K. S. Hagen, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *ibid.* **1985**, *24*, 1010; M. Kriege, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 1121.
- [11] G. Henkel, M. Kriege, K. Matsumoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 657.
- [12] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 993.
- [13] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 61.
- [14] B. K. Teo, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1251; B. K. Teo, G. Longoni, F. R. K. Chung, *ibid.* **1984**, *23*, 1257; B. K. Teo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1362; D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *68*, 29; D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 31; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1352.

Seitenketten-Polyrotaxane mit Tandemstruktur auf der Basis von Cyclodextrinen und einer Polymethacryl-Hauptkette**

Markus Born und Helmut Ritter*

Die Chemie der Rotaxane hat sich aus dem Bereich niedermolekularer Verbindungen (Schema 1, A) zunehmend auch in Richtung polymerer Strukturen entwickelt, bei denen lineare „Fadenmoleküle“ vielfach von Kronenethern oder Cyclodextrinen umringt werden^[1,2]. Diese Gruppe der Hauptketten-Polyrotaxane^[3–5] (Schema 1, B) haben wir kürzlich um eine neue Klasse von Seitenketten-Polyrotaxanen (Schema 1, D) auf Basis von Polymethacryl-, Polysulfon- und Polyetherketon-Hauptketten erweitert^[6–8].



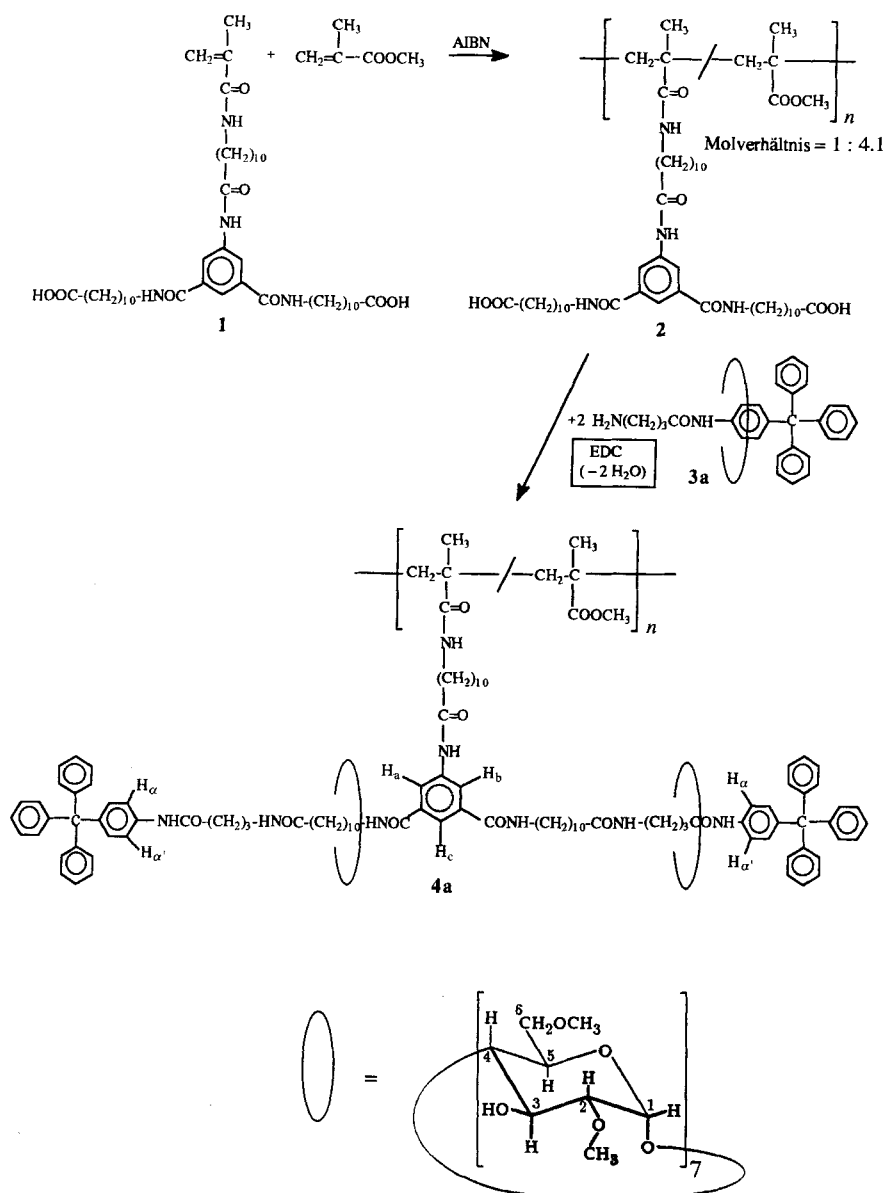
Schema 1. Rotaxan-Strukturen (A = niedermolekulares Rotaxan; B = Hauptketten-Polyrotaxan; C = Semirotaxan; D = Seitenketten-Polyrotaxan; E = Tandem-Polyrotaxan).

Im folgenden berichten wir nun über die Synthese von neuen Tandem-Polyrotaxanen, die paarweise, nicht kovalent gebundene Cyclodextrine jeweils am Ende von verzweigten Polymer-Seitenästen aufweisen (Schema 1, E). Es werden somit nicht nur bemerkenswerte Polymerstrukturen vorgestellt, sondern auch grundlegende Ergebnisse zur Entwicklung neuer Materialien mit chiralen Komponenten, die z. B. für die Chromatographie interessant sind, präsentiert.

11,11'-{5-[11-(Methacryloylamino)undecanoylamino]isophthaloylamino}diundecansäure) **1** und Methylmethacrylat wurden radikalisch zu **2** mit einem Einbauverhältnis von 1:4.1 copolymerisiert (Schema 2). Die anschließende Kondensation

* Prof. Dr. H. Ritter, M. Born
Fachbereich 9, Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität
Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal
Telefax: Int. + 202/439-2648

** Wir danken Herrn Dr. C. M. Weissuhn für die Aufnahme der NMR-Spektren und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.



Schema 2. Synthese des Tandem-Polyrotaxans **4a**. AIBN = α,α' -Azobisisobutyronitril. EDC = N' -(3-Dimethylaminopropyl)- N -ethylcarbodiimid-Hydrochlorid.

der freien Säuregruppen des Copolymers **2** mit der ebenfalls freien Aminogruppe des Semirotaxans **3a**, das aus 2,6-*O*-Dimethyl- β -cyclodextrin und 4-Amino- N -[4-(triphenylmethyl)phenyl]butanamid **3** hergestellt wurde, führte zum optisch aktiven Tandem-Polyrotaxan **4a** ($[\alpha]_D^{22} = +72.5$ (CHCl_3 , $c = 10 \text{ g L}^{-1}$)). Das verwendete relativ stabile Semirotaxan^[6] **3a** ähnelt einem niedermolekularen Rotaxan, welches nur eine voluminöse Endgruppe und eine reaktionsfähige Gruppe hat (Schema 1, A, C). Zur Charakterisierung von **4a** wurde analog **4b**, ein Modellpolymer gleicher Struktur, jedoch ohne Cyclodextrinringe, hergestellt.

Die ^1H -NMR-Spektren von **4a** zeigen gegenüber denen von **4b** signifikante Signalverbreiterungen und -verschiebungen. Insbesondere die Signale bei $\delta = 7.41$ – 7.43 der Anilidsegmente in 2,6-Stellung ($\text{H}_\alpha/\text{H}_\alpha'$ in Schema 2) sind bei **4a** deutlich verbreitert und um $\Delta\delta = 0.05$ tieffeldverschoben, während die übrigen Signale der Triphenylmethylgruppen nahezu unverändert bleiben. Auch die Signale von H_a , H_b und H_c der Isophthaloylkomponente sind bei **4a** verbreitert. Dies läßt auf eine hohe Beweglichkeit der Cyclodextrinringe entlang der aliphatischen

Seitenäste bei Raumtemperatur schließen. Bei -10°C sind, wie die NMR-Spektren nahelegen, die Ringe dagegen bevorzugt unmittelbar in der Nähe der äußeren Anilid-Sperrgruppe lokalisiert. Die Signale des zentralen Isophthaloylrestes sind nun identisch mit den entsprechenden Signalen von **4a** und somit bei tieferen Temperaturen von den Ringen unbeeinflusst.

Erwartungsgemäß werden nicht nur die Protonensignale der Gastkomponenten durch die Cyclodextrinringe verändert, sondern umgekehrt werden auch einige Signale der Ringe signifikant durch den Gast beeinflusst. Beispielsweise zeigen die in das Käfiginnere weisenden C3-Protonen des Cyclodextrinringes bei **4a** eine markante Signalverschiebung nach höherem Feld. Bei einer einfachen Mischung aus **4b** und „freiem“ Cyclodextrin tritt dieses Phänomen nicht auf (Abb. 1). Da

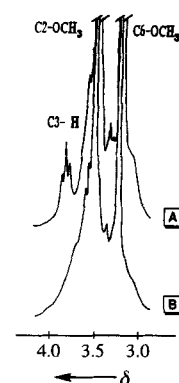


Abb. 1. Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (250 MHz, CDCl_3) im Bereich der C3-Protonen des Cyclodextrins einer Mischung aus **4b** und Cyclodextrin (A) sowie von **4a** (B). (Methyletherprotonen-Signale sind zur besseren Übersicht gekappt.)

die ursprünglichen Signale der C3-Protonen im Spektrum von **4a** alle verschoben sind, wird dadurch ergänzend zu dünnenschichtchromatographischen (DC) Untersuchungen belegt, daß keine freien Cyclodextrine neben dem Polymer **4a** vorliegen. Durch Elementaranalyse (siehe *Experimentelles*, Vergleich der Werte für **4a** und die Cyclodextrin-freie Modellverbindung **4b**) konnte darüber hinaus eine nahezu vollständige Belegung sämtlicher Seitenäste gemäß der gezeigten Struktur (Schema 2) nachgewiesen werden.

Durch saure Glycolyse der Cyclodextrinringe in Trifluoressigsäure konnte eine Umwandlung des Poly-Tandemrotaxans **4a** in das Modellpolymer **4b** direkt NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Wie in Abbildung 2 zu erkennen, wandeln sich entsprechend die charakteristischen Signale der α,α' -Protonen langsam um.

Vergleichende Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Messungen ergaben bei **4a** eine um 19°C höhere Glastemperatur als bei **4b** (**4a**: 120°C ; **4b**: 101°C). Offensichtlich setzen die sperrigen Cyclodextrinringe die Beweglichkeit der Polymersegmente herab.

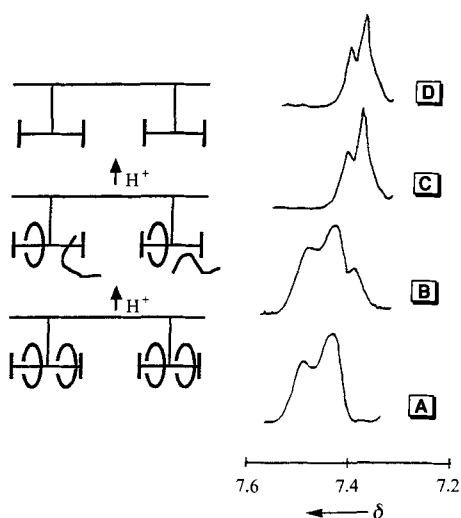


Abb. 2. NMR-spektroskopischer Nachweis der Cyclodextrin-Abspaltung von **4a** in Trifluoressigsäure: A: **4a**; B: **4a** nach 7 h; C: **4a** nach 60 h; D: **4b**.

Experimentelles

(11-Methacryloylamino)undecanamido-1,3-benzoldicarbonsäure: Eine Lösung von 6.50 g (0.02 mol) (11-Methacryloyl-amino)undecansäure [9] in 30 mL THF wird mit 2.34 g (0.02 mol) Triethylamin versetzt. Bei -15°C tropft man 2.60 g (0.02 mol) Chlorameisensäureethylester hinzu. Nach 1 h gibt man noch 0.02 mol silylierter 5-Aminoisophthalsäure in die Suspension und läßt 2 d bei Raumtemperatur rühren.

Silylierung: 4.32 g (0.02 mol) 5-Aminoisophthalsäure suspendiert man in 25 mL CHCl_3 , versetzt mit 7.60 g (0.07 mol) Trimethylchlorosilan und tropft vorsichtig 7.08 g (0.07 mol) Triethylamin hinzu. Danach wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht durch Entfernen des Lösungsmittels und Suspendieren in 200 mL 2 N HCl. Man filtriert ab und wäscht den Rückstand mit Wasser neutral. Ausbeute: 9.04 g (87%).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.13–1.74 (m, 16H), 1.83 (s, 3H), 2.29–2.35 (t, 2H), 3.03–3.11 (m, 2H), 5.27 (s, H), 5.60 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.44 (s, 2H); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 3300–3600 (OH, NH), 3000–3100 (=C-H), 1655 (Amid I), 1535 (Amid II); Elementaranalyse: Gef. C 63.66%, H 7.33%, N 6.41%; ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$: C 63.87%, H 7.46%, N 6.48%.

1: (11-Methacrylamino)undecanamido-1,3-benzoldicarbonsäure wird über ein gemischtes Anhydrid mit zwei Äquivalenten 11-Aminoundecansäure und vier Äquivalenten Trimethylchlorosilan und Triethylamin in ähnlicher Form wie oben beschrieben in 72% Ausbeute zu **1** umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3OD): δ = 1.19–1.73 (m, 48H), 1.92 (s, 3H), 2.27–2.33 (t, 4H), 2.36–2.43 (t, 2H), 3.18–3.24 (t, 2H), 3.34–3.39 (t, 4H), 5.34 (s, 1H), 5.66 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 8.13 (s, 2H); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 3300–3600 (OH, NH), 3000–3100 (=C-H), 2860, 2930 (CH_2 -Valenz), 1715 (C=O), 1600 (C=C), 1640–1655 (Amid I), 1530–1550 (Amid II); Elementaranalyse: Gef. C 67.72%, H 9.37%, N 7.16%; ber. für $\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_8$: C 67.63%, H 9.33%, N 7.017%.

2: 3.34 g (4.2 mmol) **1** werden in 15 mL THF gelöst und anschließend 2.21 mL (21 mmol) Methylmethacrylat (MMA), 0.16 g (3 Mol-%) Dodecanthiol und 0.13 g (3 Mol-%) AIBN zugegeben. Bei 60°C läßt man unter N_2 4 d polymerisieren. Die Lösung wird dann in 100 mL Aceton eingetropft, filtriert und das feste Produkt bei 60°C getrocknet ($\eta_{\text{sp}}c^{-1}$ = 27 mL g $^{-1}$; c = 1.0×10^{-3} g mL $^{-1}$; THF; 25°C).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.73–2.04 (m, 73.5H), 2.14–2.20 (t, 4H), 2.27–2.31 (t, 2H), 2.97–3.07 (m, 2H), 3.22–3.25 (m, 4H), 3.54 (s, 12.3H), 7.89 (s, 1H), 8.12 (s, 2H). Durch Integration der Signale der Protonen bei δ = 2.14–2.20, die den Säurefunktionen benachbart sind, und den MMA-Esterprotonen bei δ = 3.54 ergibt sich ein Zusammensetzungsverhältnis des Copolymers von 1:4.1. IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 3300–3600 (OH, NH), 3000–3100 (=C-H), 2860, 2930 (CH_2 -Valenz), 1715–1725 (C=O, Säure, Ester), 1630–1655 (Amid I), 1530–1555 (Amid II); Elementaranalyse: Gef. C 65.04%, H 8.89%, N 4.63%; ber. für $(\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_8)_1/(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_{4.1}$: C 64.83%, H 8.97%, N 4.51%.

4a: 1.45 g (1.2 mmol) **2** werden in einem Gemisch aus 15 mL THF und 5 mL Wasser gelöst und anschließend 4.90 g **3a** [enthält 1.09 g (2.6 mmol) **3b**] zugegeben. Bei 0°C wird die Lösung mit 0.50 g (2.6 mmol) EDC versetzt. Bei Raumtemperatur läßt man noch 4 d rühren. Danach tropft man langsam in 300 mL Wasser ein, filtriert ab und trocknet den Rückstand mehrere Tage im Vakuum über Silicagel ($\eta_{\text{sp}}c^{-1}$ = 22 mL/g; c = 1.0×10^{-3} g mL $^{-1}$; THF; 25°C).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.72–2.00 (m, 73.5H), 2.10–2.17 (m, 4H), 2.24–2.51 (m, 6H), 2.67–2.73 (breit, 4H), 7.13–7.25 (m, 34H), 7.46–7.51 (breit, α -H, α' -H), 7.91–8.34 (breit, H_a , H_b , H_c) Cyclodextrin-Signale: δ = 3.39 (s, C6-

OCH_3), 3.63 (s, C2- OCH_3), 4.98–5.07 (m, C1-H, C3-OH); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 3300–3600 (OH-Cyclodextrin, NH), 2840–2930 (CH , CH_2 -Valenz), 1725 (C=O, Ester), 1635–1670 (Amid I), 1520–1555 (Amid II); Elementaranalyse: Gef. C 59.73%, H 8.00%, N 2.58%; ber. für $(\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_{78})_1/(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_{4.1}$: C 60.47%, H 7.75%, N 2.40%.

4b: Analog **4a**, jedoch unter Einsatz von 1.09 g (2.6 mmol) **3b** ($\eta_{\text{sp}}c^{-1}$ = 27 mL g $^{-1}$; c = 1.0×10^{-3} g mL $^{-1}$; THF; 25°C).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.72–2.04 (m, 73.5H), 2.12–2.16 (m, 4H), 2.24–2.55 (m, 6H), 2.65–2.73 (breit, 4H), 2.97–3.06 (breit, 2H), 3.25–3.49 (m, 10H), 3.59 (s, 12.3H der MMA-Esterprotonen), 7.14–7.25 (m, 34H), 7.41–7.43 (d, α -H, α' -H), 8.01 (s, 1H); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 3280–3400 (NH), 3000–3100 (=C-H), 2860, 2920 (CH_2 -Valenz), 1725 (C=O, Ester), 1630–1655 (Amid I), 1530–1555 (Amid II); Elementaranalyse: Gef. C 72.95%, H 8.02%, N 5.28%; ber. für $(\text{C}_{103}\text{H}_{126}\text{N}_8\text{O}_8)_1/(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_{4.1}$: C 73.63%, H 7.94%, N 5.56%.

Eingegangen am 19. April.
veränderte Fassung am 30. August 1994 [Z 6860]

Stichworte: Cyclodextrine · Polymethacrylat · Polyrotaxane · Supramolekulare Chemie

- [1] G. Schill, H. Zollenkopf, *Nachr. Chem. Tech.* **1967**, 79, 149.
- [2] Übersicht: J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 846.
- [3] G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 197.
- [4] A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules* **1990**, 23, 2821.
- [5] Überblick: H. W. Gibson, H. Marand, *Adv. Mater.* **1993**, 1, 11; Y. X. Shen, D. Xie, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 537.
- [6] M. Born, H. Ritter, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 471.
- [7] M. Born, T. Koch, H. Ritter, *Acta Polym.* **1994**, 45, 68.
- [8] M. Born, T. Koch, H. Ritter, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- [9] H. Rehse, H. Ritter, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 529.

Bildung und Nachweis enantiomerenangereicherter und konfigurationsstabiler α -Thioalkyllithium-Verbindungen**

Bernd Kaiser und Dieter Hoppe*

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

Chirale α -Alkylthioalkyllithium-Verbindungen sind anders als ihre α -Alkoxyanaloga selbst bei -80°C nicht konfigurationsstabil^[1]. Die Ursachen und die Mechanismen der Konfigurationsumwandlung wurden eingehend untersucht^[2]. So wiesen Hoffmann et al.^[1f] an racemischen 1-Alkylthioalkyllithium-Verbindungen nach, daß sterisch anspruchsvolle Arylreste am Schwefelatom die Barriere der Konfigurationsumkehr erhöhen und die Torsion um die C-S-Bindung hierbei geschwindigkeitsbestimmend ist. Enantiomerenangereicherte α -Thioalkyllithium-Verbindungen, deren Chiralität allein durch das stereogene, carbanionische Zentrum hervorgerufen wird, sind unseres Wissens noch nicht hergestellt worden. Wir berichten hier über eine Methode zur Bildung enantiomerenangereicherter, konfigurationslabiler Ionenpaare und über die Synthese einer konfigurationsstabilen α -Thioalkyllithium-Verbindung.

Wie wir festgestellt haben^[3], werden einige Carbamidsäurealkylester (**2** mit O statt S) unter dem Einfluß des chiralen Additivs (–)-Sparteine unter wirkungsvoller Differenzierung zwi-

[*] Prof. Dr. D. Hoppe, B. Kaiser
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48159 Münster
Telefax: Int. + 251/83-9772

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.