

Abb. 5. GPC-Elutionsdiagramme von PtBuA (----; $M_n = 70800$, $M_w/M_n = 1.15$), PnBuA (- · - ; $M_n = 30500$, $M_w/M_n = 1.11$) und PEHA (—; $M_n = 119000$, $M_w/M_n = 1.20$), die durch mit EiBLi und $\text{NMe}_2^+[\text{Al}_2\text{Me}_6\text{Cl}]$ bei -78°C initiierte Polymerisation hergestellt wurden.

Polymethacrylate und Polyacrylate unter Verwendung leicht verfügbarer und preiswerter Reagentien hergestellt werden können.

Experimentelles

Reagentien: Ethyl- α -lithioisobutyrat wurde aus Isobuttersäuremethylester und Lithiumdiisopropylamid nach der in Lit. [22] beschriebenen Methode hergestellt. Die Alkylaluminiumverbindungen wurden von der Firma Aldrich als Lösungen (25 Gew.-%) in Toluol bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Die Tetraalkylammoniumsalze (Aldrich) wurden in Benzol suspendiert und gefriergetrocknet. Die von der BASF AG zur Verfügung gestellten Methacrylate und Acrylate wurden im Vakuum über eine Sulzer-Füllkörperkolonne (1 m) fraktioniert destilliert, über CaH_2 gerührt, entgast und im Hochvakuum destilliert. Die Methacryloylfunktionalisierten, PMMA-Makromonomere der Firma Röhm GmbH wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Toluol (BASF AG) wurde bei Normaldruck über eine 1.5-m-Silbermantelkolonne fraktioniert destilliert, danach zweimal über Na/K-Legierung gerührt, entgast und im Hochvakuum destilliert.

Polymerisationen: Alle Polymerisationen wurden in einem Rührkesselreaktor unter Stickstoff durchgeführt. Zunächst wurde der Initiator Ethyl- α -lithioisobutyrat zu einer Lösung von Tetraalkylammoniumhalogenid und Alkylaluminiumverbindung in Toluol gegeben, 5 min gerührt und dann das Monomer hinzugefügt. Die Polymerisation wurde durch Zusatz von Methanol/Eisessig (9/1) abgebrochen und der Monomerumsatz gaschromatographisch bestimmt, wobei Octan oder Decan als interner Standard benutzt wurden. Nach Eindampfen der Reaktionslösung bis zur Trockene wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und das Polymer gefriergetrocknet.

Polymercharakterisierung: Die GPC zur Bestimmung von Molekulargewichten und -verteilungen wurde mit THF als Eluent durchgeführt (Fluß: 1 mL min⁻¹; Säule: 60 cm, 5 μm -PSS-SDV-Gel, 100 Å, linear 10^2 – 10^5 Å; Detektor: JASCO-UVIDEC 100III und Bischoff RI8110). Zur Eichung der Säulen wurden entsprechende Polymethacrylat- und Polyacrylat-Standards benutzt. Die Molekulargewichte der Kammpolymere wurden mit GPC (On-line-Viskositätsdetektion) durch universelle Kalibrierung bestimmt. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Bruker AM-400) der Polymere wurden bei Raumtemperatur in CDCl_3 aufgenommen. Zur Bestimmung der Triadenanteile wurden die Signale der $\alpha\text{-CH}_3$ - und der C=O-Gruppen verwendet.

Eingegangen am 27. November 1997 [Z11202]

Stichwörter: Aluminium • Polyacrylate • Polymerisationen • Reaktionsmechanismen

[1] Begriffsdefinitionen: K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1997**, 38, 6.

- [2] J.-S. Wang, R. Jérôme, P. Bayard, M. Patin, P. Teyssié, *Macromolecules* **1994**, 27, 4635.
- [3] D. G. H. Ballard, R. J. Bowles, D. M. Haddleton, S. N. Richards, R. Sellens, D. L. Twose, *Macromolecules* **1992**, 25, 5907.
- [4] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 994.
- [5] A. P. Zagala, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **1996**, 29, 3038.
- [6] W. R. Hertler, D. Y. Sogah, O. W. Webster, B. M. Trost, *Macromolecules* **1984**, 17, 1415.
- [7] H. Sugimoto, M. Kuroki, T. Watanabe, C. Kawamura, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1993**, 26, 3403.
- [8] E. Ihara, M. Moromoto, H. Yasuda, *Macromolecules* **1995**, 28, 7886.
- [9] A. Maurer, X. Marcarian, A. H. E. Müller, C. Navarro, B. Vuillemin, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1997**, 38, 467.
- [10] H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 399.
- [11] H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Polym. J.* **1996**, 28, 954.
- [12] H. Schlaad, B. Schmitt, A. H. E. Müller, S. Jüngling, H. Weiss, *Macromolecules* **1998**, 31, 573.
- [13] B. Schmitt, H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **1998**, 31, 1705.
- [14] K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl, K. Reinert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 33.
- [15] H. Schlaad, Dissertation, Universität Mainz, **1997**.
- [16] C. P. Novakov, C. B. Tsvetanov, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 741.
- [17] D. Broska, A. Fieberg, C. Heibel, F. Bandermann, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1997**, 38, 471.
- [18] A. H. E. Müller in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Allen, J. C. Bevington), Pergamon, Oxford, **1988**, S. 387.
- [19] H. Weiss, H. Schlaad, A. H. E. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Macromolecules*, eingereicht.
- [21] S. Inoue, T. Aida in *Ring-Opening Polymerization* (Hrsg.: J. E. McGrath), American Chemical Society, Washington, DC, **1985**, S. 137 (ACS Symp. Ser. 286).
- [22] L. Lochmann, D. Lím, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 9.

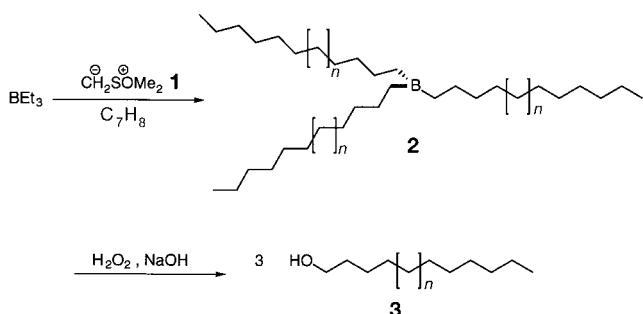
Polyhomologisierung: Synthese neuer Polymethylenverbindungen durch lebende Polymerisation von Dimethylsulfoxonium-methylid**

Kenneth J. Shea,* Brett B. Busch und Manuel M. Paz

Vor kurzem berichteten wir über eine neue Polymerisationsreaktion zur Herstellung von Polymethylen, dem einfachsten Kohlenstoffpolymer, das mit einer Methylengruppe pro Schritt aufgebaut wird.^[1,2] Das Ylid Dimethylsulfoxonium-methylid **1**^[3] ist das Monomer in dieser Reaktion, dient also als Methylenquelle. Gestartet wird die Polymerisation durch Trialkylborane. Dabei werden alle drei Alkylgruppen am Boratom umgesetzt, und es entsteht ein sternförmiges Polymethylenboran, **2** (Schema 1). Diese Polyhomologisierung ist eine lebende Polymerisation, bei der die Länge der

[*] Prof. K. J. Shea, B. B. Busch, Dr. M. M. Paz
Department of Chemistry
University of California, Irvine
Irvine, CA 92697 (USA)
Fax: (+1) 714-824-2210
E-mail: kjshea@uci.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation, Chemistry Division, unterstützt (Förder-Nr. CHE-9617475).

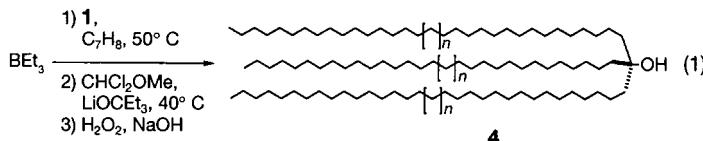


Schema 1. Polyhomologisierung und anschließende oxidative Spaltung.

Polymethylenkette durch das anfängliche Molverhältnis von Ylid zu Organoboran bestimmt wird. Es wurden Polydispersitäten (PDs) im Bereich der Poisson-Verteilung erreicht ($PD = M_w/M_n \approx 1.02 - 1.10$). Die oligomeren und polymeren Organoborane können durch Umsetzungen an den Polymethinketten endständig funktionalisiert werden. So liefert z. B. die oxidative Spaltung der Kohlenstoff-Bor-Bindungen im Sternmolekül **2** lineares Polymethylen **3** mit endständiger Hydroxygruppe in Ausbeuten von über 90% (Schema 1).^[1]

Das sternförmige Tris(polymethylen)boran kann in einer Reihe von Reaktionen zu neuen Polymethylenverbindungen umgesetzt werden, die durch konventionelle Polymerisation von Ethylen nicht zugänglich sind. Wir demonstrieren dies anhand der Synthese von Tris(polymethylen)methanolen und polymethylensubstituierten Cyclooctanen. Für diese Umsetzung wurde eine „Näh“-Reaktion für Organoborane angewendet, mit der man alle drei Alkylgruppen des Boratoms an einem neuen Kohlenstoffatom vereinigen kann.^[4] Wendet man diese Umsetzung auf polyhomologisierte Organoborane an, so entstehen sternförmige Polymethylenalkohole. Wir zeigen auch, daß die Polyhomologisierungsreaktion durch verbrückte, bicyclische Organoborane gestartet werden kann. Mit diesen Initiatoren werden cyclische Verbindungen mit mehreren Polymethylensubstituenten erhalten.

Die erstgenannte Strategie soll anhand von zwei Beispielen veranschaulicht werden. Die Synthese von Polymethylenalkoholen **4** gelang durch die Reaktionsfolge Polyhomologisieren-, „Kettenannähen“-Oxidieren [Gl. (1)].



Zu einer vorgeheizten Lösung von **1** in Toluol unter N_2 wurde Triethylboran gegeben (Verhältnis Ylid:Trialkylboran = 60:1); das Ylid hatte nach drei Minuten abgereagiert. Zu dieser erhitzen Mischung wurde (Dichlormethyl)methylether (DCME)^[5] und anschließend tropfenweise eine Lösung von LiOC \bar{E} t₃ in Hexan gegeben.^[4] Nach 2 h bei 40 °C wurde das entstandene Polymethylen-Derivat oxidiert (wässrige Natronlauge und 30proz. H₂O₂, 1 h Rückfluß). Durch Zugabe von Acetonitril und Methanol zum Reaktionsgemisch wurde **4**

ausgefällt.^[6] In Versuchen, in denen das Molverhältnis von Ylid zu Organoboran auf 25, 60, 90 und 120 geändert wurde, betragen die experimentell bestimmten zahlenmittleren Molmassen (M_n) der Produkte 530, 775, 1682 bzw. 1982. Diese Werte stimmen gut mit den berechneten Molmassen überein (Tabelle 1). Die Polydispersitäten schwanken zwischen 1.02 und 1.13. Genaue Untersuchungen des bei der Gelpermea-

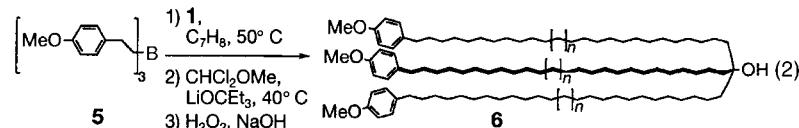
Tabelle 1. GPC-Analyse von **4**.

Nr.	Ylid: Initiator	M (ber.) ^[a]	M_n ^[b]	M_w	PD ^[b]
1	25	453	530	541	1.02
2	60	873	775	817	1.05
3	90	1380	1682	1853	1.10
4	120	1801	1982	2243	1.13

[a] Die berechnete Molmasse bezieht sich auf den theoretischen Polymerisationsgrad des Anfangsverhältnisses von Ylid zu Boran. [b] Durch GPC bestimmt.

tionschromatographie (GPC)^[7] eluierten Materials ergaben, daß keine geradkettigen Oligomere entstanden waren. Die Schmelztemperatur (T_m) für die Probe Nr. 4 betrug ungefähr 85 °C [Gl. (1)].

Die ω -substituierten Tris(polymethylen)alkohole **6** wurden ebenfalls durch die Reaktionsfolge Polyhomologisieren-Kettenannähen-Oxidieren erhalten. Tris(*p*-methoxyphenylethyl)-boran **5**, das durch Hydroborierung von *p*-Methoxystyrol erhalten wird, wurde als Initiator für die Polyhomologisierung von **1** eingesetzt. Nach Abreaktion des Ylids und Behandlung mit (Dichlormethyl)methylether unter basischen Bedingungen entstand **6** in 74 % Ausbeute [Gl. (2)]. Die NMR-



Analyse^[8] und die durch GPC^[9] ermittelten Molmassen stimmten mit der zugeordneten Struktur überein. In drei Versuchen mit Molverhältnissen von Ylid zu Initiator von 45, 90 und 120 betragen die gemessenen Werte für M_n 758, 1349 bzw. 1741 (Tabelle 2), wiederum in guter Übereinstimmung mit den berechneten Molmassen. Die PDs dieser polymeren Alkohole reichten von 1.08 bis 1.20.

Tabelle 2. GPC-Analyse von **6**.

Nr.	Ylid: Initiator	M (ber.) ^[a]	M_n ^[b]	M_w	PD ^[b]
1	30	897	714	776	1.08
2	45	1066	758	844	1.11
3	90	1698	1349	1545	1.14
4	120	2119	1741	2155	1.20
5	150	2539	2784	3313	1.19

[a] Die berechnete Molmasse bezieht sich auf den theoretischen Polymerisationsgrad des Anfangsverhältnisses von Ylid zu Boran. [b] Durch GPC bestimmt.

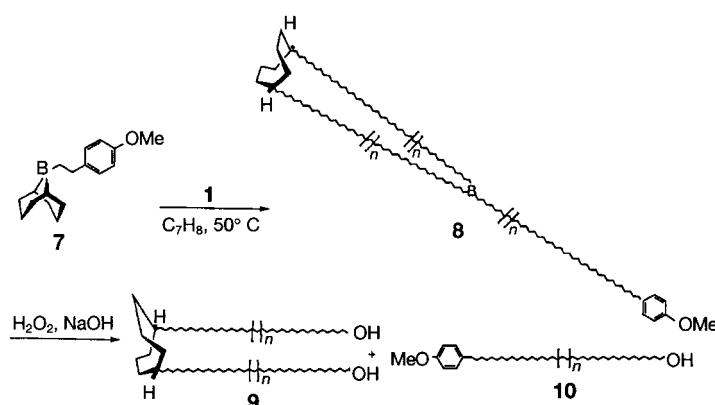
Besonders interessante Polymethylene leiten sich von verbrückten bicyclischen Organoboranen ab. Dies wird anhand der Synthese von *cis*-1,5-Bis(ω -hydroxypolymethylen)cyclooctanen **9** veranschaulicht. Die Ausgangsverbindung *B*-*p*-Methoxyphenylethyl-9-BBN **7** wird durch Hydroborierung von *p*-Methoxystyrol mit 9-BBN hergestellt (9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan). Zur Polyhomologisierung wurde eine Lösung von **7** in THF bei 50°C zum Ylid **1** in Toluol gegeben (Schema 2). Nach der Oxidation des makrocyclischen Organoborans wurde das entstandene Polymethylene in

lene wird durch den Initiator **7** nicht gestört. Trotz der Unterschiede in der anfänglichen Insertionsgeschwindigkeit scheinen die durch GPC ermittelten Molmassen mit dem Anfangsverhältnis von Ylid zu Initiator einherzugehen.

Wir haben hier die Herstellung von zwei neuen Polymethylene-Topologien beschrieben, die Polymethylenalkohole **4** und **6** sowie *cis*-1,5-Bis(α -hydroxypolymethylen)cyclooctane **9**. Sie wurden durch Polyhomologisierung von leicht erhältlichen Organoboran-Edukten synthetisiert, wobei die Kettenlänge durch das Anfangsverhältnis von Ylid zu Trialkylboran gesteuert werden kann. Sowohl **4** und **6** als auch **9** können mit PDs < 1.10 hergestellt werden. Die physikalischen Eigenschaften dieser interessanten neuen Polymethylene werden noch untersucht.

Eingegangen am 2. Dezember 1997 [Z 11226]

Stichwörter: Bor • Oligomere • Polymerisationen • Schwefel-Ylide



Schema 2. Polyhomologisierung von **7** und anschließende oxidative Spaltung von **8**.

80–90% Ausbeute erhalten. Auf der Grundlage früherer Untersuchungen von Migrations-Insertionen bei 9-BBN-Derivaten sollte die anfängliche Methyleninsertion an den Brückenkopfpositionen eintreten.^[10] Wenn die Ringerweiterung fortgeschritten ist, sollten die Insertionen an allen drei Alkylpositionen einfach verlaufen. Die Polyhomologisierung sollte daher stark ausgedehnte borabicyclische Verbindungen **8** liefern. Die anschließende oxidative Spaltung der Kohlenstoff-Bor-Bindung führt zu zwei Polymethyleneverbindungen. Die GPC-^[11] und NMR-Analyse der entstandenen Produkte bestätigten das Vorliegen eines 1:1-Gemischs aus α -*p*-Methoxyphenyl- ω -hydroxypolymethylen **10** und *cis*-1,5-Bis(ω -hydroxypolymethylen)cyclooctan **9**.^[12] Interessanterweise können die beiden Polymethyleneverbindungen dank der engen Oligomerverteilung durch einfache Chromatographie an Kieselgel getrennt werden. Die Trennung von telechelem **10** und **9** wurde bei 55°C mit einem Toluol/Hexan/EtOAc-Gemisch (8/2/1) durchgeführt.^[13] Reines **9** wurde isoliert und ebenfalls charakterisiert.^[14]

Die PDs der Polymethylenderivate **9** betragen 1.04–1.15 (Tabelle 3). Die Steuerung der Kettenlänge der Polymethy-

Tabelle 3. GPC-Analyse von **9**.

Nr.	Ylid: Initiator	M_n	M_w	PD
1	30	682 ^[a]	750	1.04
2	35	836 ^[a]	957	1.07
3	102	1298	1497	1.15
4	163	4151	4453	1.07
5	330	10675	11861	1.11

[a] **9** wurde nach der chromatographischen Trennung von **10** analysiert.

- [1] K. J. Shea, H. D. Zhu, J. Walker, M. Paz, J. Greaves, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9049–9050.
- [2] K. J. Shea, J. R. Walker, H. D. Zhu, US-A 5,476,915, **1995** [Chem. Abstr. **1996**, *124*, 177244].
- [3] a) 1 wird durch Deprotonierung von Trimethylsulfoxoniumchlorid mit NaH hergestellt; b) E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1353–1365.
- [4] a) H. C. Brown, J. J. Katz, B. A. Carlson, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3968–3970; b) H. C. Brown, B. A. Carlson, *ibid.* **1973**, *38*, 2472–2424.
- [5] (Dichlormethyl)methylether ist stark cancerogen – Vorsicht beim Umgang!
- [6] Die spektroskopischen Daten des Reaktionsproduktes sind in Einklang mit der angegebenen Struktur von **4**: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.55 (m, 6H), 1.25 (s), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.7, 29.7, 31.9, 69.0; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448, 2920, 2850 cm^{-1} .
- [7] Die GPC wurde bei 100°C mit Ultrastyragel-Säulen und einem Brechungsindex(RI)-Detektor durchgeführt. Als Eluent diente *o*-Xylool, die Polymethylen-Proben wurden als 0.5–0.6proz. Lösungen eingesetzt. Die GPC-Kalibrierungskurve wurde mit Polyethylenstandards von Polymer Laboratories and Scientific Polymer Products erstellt. Für die Kalibrierungskurve ist R^2 = 0.99978.
- [8] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.08 (d, J = 8.4 Hz, 6H); 6.82 (d, J = 8.4 Hz, 6H); 3.78 (s, 9H); 2.53 (t, J = 7.7 Hz, 6H); 1.56 (t, J = 8.0 Hz, 6H); 1.25 (s); $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 135.1, 129.3, 113.7, 74.5, 55.3, 35.1, 31.8, 29.7, 29.6, 23.5; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448, 2920, 2850, 1469, 1246 cm^{-1} .
- [9] Die RI-Empfindlichkeit für **6** war der von **10** entgegengesetzt.
- [10] J. A. Sonderquist, M. R. Najafi, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1330.
- [11] Die GPC-Analyse ergab unvollständig aufgelöste Produktpeaks.
- [12] Die Endgruppenanalyse durch Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **9** und **10** ergab ein 1:1-Gemisch.
- [13] DC- R_f -Werte (Toluol/Hexan/EtOAc 8/2/1): **10**: 0.5, **9**: 0.1.
- [14] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_7D_8): δ = 1.35 (s), 1.53 (m, 4H), 1.65 (m, 4H), 1.80 (m, 2H), 3.36 (t, J = 6 Hz, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 27.9, 30.1, 30.6, 33.3, 34.2, 38.1, 39.3, 62.8; $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 25.5, 29.7, 30.0, 32.9, 33.7, 38.9, 63.1; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448, 2920, 2850 cm^{-1} ; GPC: M_n = 972, M_w = 1008, PDI = 1.03; C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{67}\text{H}_{134}\text{O}_2$ (M_n = 972.01): C 82.78, H 13.92; gef.: C 82.78, H 13.90.