

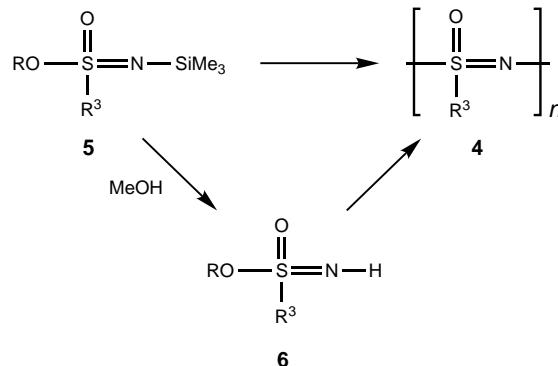
[1] a) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 244.  
 [2] a) A. J. Deeming, M. S. B. Felix, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 461; b) U. Rosenthal, H. Görts, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C36; c) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Organometallics* **1994**, 13, 2903; d) M. Maekawa, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, K. Hachiya, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 233, 1; e) U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, *Organometallics* **1995**, 14, 2961.  
 [3] U. Rosenthal, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, H. Görts, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 468, C4.  
 [4] V. V. Burlakov, A. Ohff, C. Lefebvre, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 967.  
 [5] A. J. Chalk, R. A. Jerussi, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 61.  
 [6] S. Pulst, P. Arndt, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, U. Rosenthal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1753.  
 [7] H. Lang, D. Seyerth, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 212.  
 [8] S. Pulst, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1112.  
 [9] V. Vidal, A. Theolier, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Science* **1997**, 276, 99.  
 [10] a) V. V. Burlakov, U. Rosenthal, P. V. Petrovskij, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, 1, 526; b) A. Ohff, S. Pulst, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Synlett* **1996**, 111.  
 [11] H. Kisch in *Photocatalysis, Fundamentals and Applications* (Hrsg.: N. Setpone, E. Pelizzetti), Wiley, New York, **1989**, S. 1.  
 [12] Permethyliitanocenkomplexe  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})]$  sind dagegen stabil: G. A. Luijstra, L. C. ten Cate, H. J. Heeres, J. W. Pattiasina, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, 10, 3227.  
 [13] a) E. D. Jemmis, K. T. Giju, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 606; b) E. D. Jemmis, K. T. Giju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, eingereicht; wir danken Prof. E. D. Jemmis herzlich für die Vorabinformation.  
 [14] G. L. Wood, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 382.  
 [15] Wir danken einem Gutachter für diesen Hinweis.  
 [16] Dagegen ist bei der Bestrahlung äquimolarer Mengen der Bis(σ-alkinyl)titan(iv)-Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]$  **D**<sup>[7]</sup> und  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_2]$  **E**<sup>[7]</sup> ein Verlauf unter Bildung von Radikalen, wie er für analoge Bis(σ-aryl)- und Bis(σ-alkyl)titan(iv)-Komplexe des Typs  $[\text{Cp}_2\text{TiAr}_2]$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )<sup>[17]</sup> und  $[\text{Cp}_2\text{TiR}_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ )<sup>[18]</sup> unter photochemischen Bedingungen nachgewiesen wurde, nicht auszuschließen. Es werden **A–C** gebildet, wobei Intermediat wie  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})]$  und  $[\text{C}\equiv\text{CR}]$  möglich sind. Es bleibt unklar, ob das Metatheseprodukt **C** durch Dimerisierung der monomeren Titan(II)-Komplexe (Schema 4) oder durch Reaktion von zwei Äquivalenten „ $\text{Cp}_2\text{Ti}$ “ mit **3** (gebildet durch Kupplung aus zwei unterschiedlichen  $[\text{C}\equiv\text{CR}]$ -Spezies) erhalten wird. Die Bestrahlung des Silylalkinylkomplexes **D** in Gegenwart von **2** und die Bestrahlung von **E** in Gegenwart von **1** führen nicht zur Bildung von **C** oder **3**. Deshalb ist eine direkte Reaktion der angenommenen monomeren σ-Alkinyltitan(III)-Intermediate mit den Butadiinen im Sinne einer Ti-C-C-Metathese auch hier auszuschließen.  
 [17] M. D. Rausch, W. H. Boon, E. A. Mintz, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 81.  
 [18] H. Alt, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5936.  
 [19] a) D. A. Plattner, Y. Li, K. N. Houk in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 19; b) C. Liang, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 169, 150; c) D. W. Ewing, *Z. Phys. D* **1991**, 19, 419; d) J. E. Gready, *J. Comput. Chem.* **1984**, 5, 411.  
 [20] V. Dufaud, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 806.

## Thionylphosphazenenomere und -polymere – Synthese alternierender Phosphazeno-Oxothiazien-Copolymere\*\*

Vanchat Chunechom, Teresa E. Vidal, Harry Adams und Michael L. Turner\*

Anorganische Polymere, deren Rückgrate aus Phosphor-, Schwefel- und Stickstoffzentren bestehen, sind in letzter Zeit zur wachsenden Gruppe neuartiger anorganischer Makromoleküle hinzugekommen.<sup>[1, 2]</sup> Über Polythiophosphazene, Polymere mit Schwefel(IV)-Zentren im Rückgrat, wurde erstmals 1990 von Allcock berichtet;<sup>[2a]</sup> die stabileren, auf Schwefel(VI)-Zentren aufbauenden Polythionylphosphazene **1**, wurden 1991 von Manners hergestellt.<sup>[2b]</sup> Die Anwendung von Polythionylphosphazenen in phosphoreszierenden Sauerstoffsensoren wurde kürzlich beschrieben.<sup>[3]</sup> Eine Gruppe von auf Phosphor, Schwefel und Stickstoff basierenden Polymeren, bei denen die Seitengruppen über P-C- oder S-C-Bindungen angebunden sind, waren bisher der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen. Wir berichten im folgenden über die erste Synthese eines Polythionylphosphazens, bei dem die Substituenten an den Phosphor- und Schwefelzentren entweder Alkyl- und Arylgruppen sind.

Die Phosphazenenpolymere  $[\text{P}(\text{R}^1)(\text{R}^2)=\text{N}]_n$  **2** mit Alkyl- und Arylseitengruppen wurden erstmals Mitte der achtziger Jahre<sup>[4]</sup> durch Polymerisation des *N*-Silylphosphoranimins  $\text{RO}-\text{P}(\text{R}^1)(\text{R}^2)=\text{N}-\text{SiMe}_3$  **3** ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CF}_3$ , Ar;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl, Aryl}$ ) unter Eliminierung von  $\text{ROSiMe}_3$  hergestellt.<sup>[4b]</sup> Die Polymere **2** mit wohldefinierten Molekulargewichten sind vor kurzem durch eine lebende kationische Polymerisation hergestellt worden.<sup>[5]</sup> Polymere, die in analoger Weise auf Schwefel und Stickstoff basieren, die Polyoxothiazene  $[\text{S}(\text{O})(\text{R}^3)=\text{N}]_n$  **4**, können durch Polymerisation von *N*-Silyl-



sulfonimidaten  $\text{RO}-\text{S}(\text{O})(\text{R}^3)=\text{N}-\text{SiMe}_3$  **5** oder von Sulfoniminen  $\text{RO}-\text{S}(\text{O})(\text{R}^3)=\text{NH}$  **6** hergestellt werden.<sup>[6]</sup>

Die Herstellung von Polythionylphosphazenen mit Alkyl- oder Arylseitengruppen durch Copolymerisation der *N*-Silyl-

[\*] Dr. M. L. Turner, V. Chunechom, T. E. Vidal, H. Adams  
 Department of Chemistry, University of Sheffield  
 Brook Hill, Sheffield, S3 7HF (Großbritannien)  
 Fax: (+44) 114-2738673  
 E-mail: M.L.Turner@Sheffield.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Royal Society, durch das ERASMUS-Programm der Europäischen Union und von der Universität von Sheffield gefördert.

phosphoranimine **3** und *N*-Silylsulfonimidate **5** könnte unter Umständen gelingen. Unglücklicherweise führt das Erhitzen von Mischungen von **3** und **5** auf Temperaturen oberhalb von 140 °C zu nicht trennbaren Mischungen aus niedermolekularen Oligomeren und cyclischen Verbindungen. Wenn aber äquimolare Mengen von **3** und **5** auf Temperaturen zwischen 80 und 140 °C erhitzt werden, können die beiden Verbindungen regioselektiv kuppeln. Die Reaktion von **3b** ( $R = CH_2CF_3$ ;  $R^1 = Ph$ ;  $R^2 = Me$ ) und **5b** ( $R = CH_2CF_3$ ;  $R^3 = Ph$ ) wurde  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch verfolgt; als Lösungsmittel diente  $C_6D_6$  (Abb. 1). Die Intensität des von **3b** stammenden

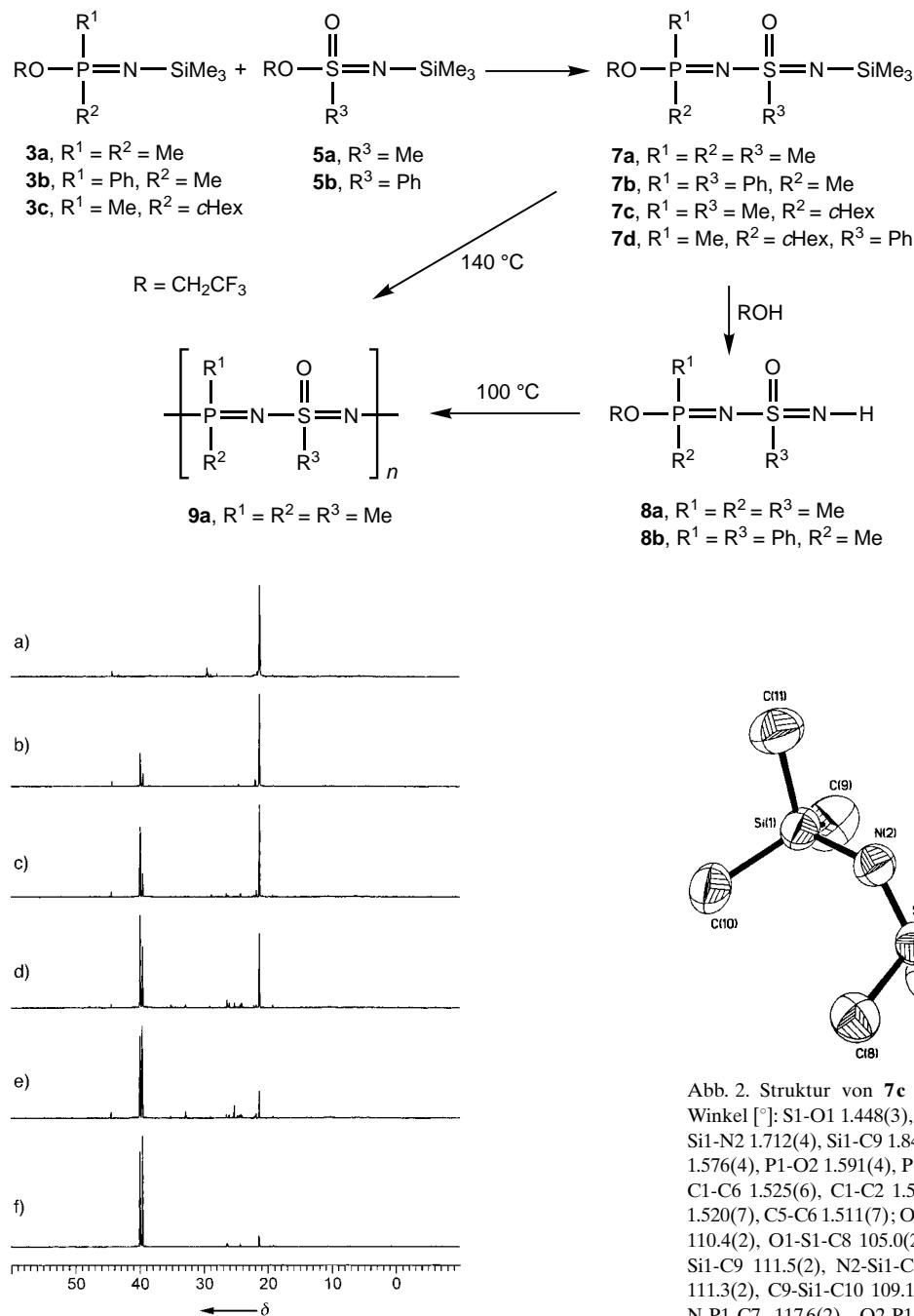


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion zwischen **3b** und **5b** nach dem Erhitzen auf 120 °C nach a) 3, b) 9, c) 12, d) 18 und e) 21 d. f)  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **7b**, das durch Extrahieren der Reaktionsmischung mit Hexan isoliert wurde.

Signals bei  $\delta = 20$  nimmt langsam ab, und zwei neue Singulette bei  $\delta = 39.6$  und  $40.0$  nehmen an Intensität zu. Diese ordnen wir dem neuen Thionylphosphazenen **7b** zu. Das Auftreten zweier gleichstarker Signale ist auf die Gegenwart äquimolarer Mengen der beiden Diastereomere zurückzuführen; **7b** enthält ein asymmetrisches Phosphor- und ein asymmetrisches Schwefelzentrum.

Einige Verbindungen dieses Typs wurden hergestellt (**7a–d**). Sie wurden durch Vakuumdestillation in moderaten Ausbeuten als bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten oder als kristalline Feststoffe erhalten. Die Strukturen dieser

Verbindungen wurden spektroskopisch und elementaranalytisch vollständig aufgeklärt. Die Struktur von **7c** wurde zudem röntgenographisch bestimmt (Abb. 2).<sup>[7]</sup>

Die Kristallstrukturanalyse von **7c** bestätigte, daß die Kupplung von **3** und **5** hoch regioselektiv verläuft und daß die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe des Phosphoranimins sowie die Trifluorethoxygruppe des Sulfonimidats bei der Reaktion abgespalten werden. Die Selektivität dieser Reaktion wird durch die größere Nucleophilie des Stickstoffatoms des Phosphoranimins gegenüber der des Stickstoffatoms des Sulfonimidats bestimmt. Die Schwefel-

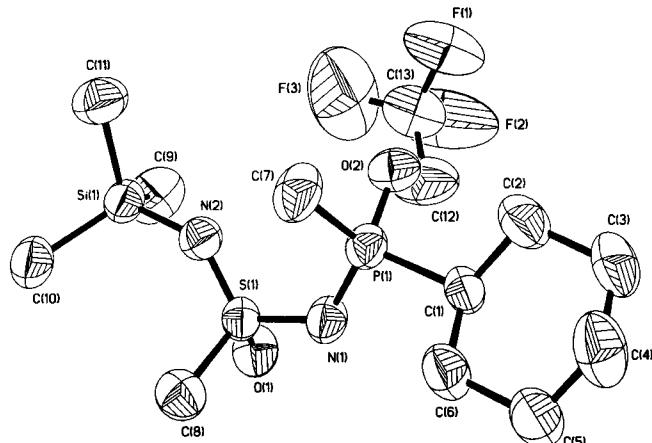


Abb. 2. Struktur von **7c** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: S1-O1 1.448(3), S1-N2 1.499(4), S1-N1 1.598(3), S1-C8 1.760(5), Si1-N2 1.712(4), Si1-C9 1.848(6), Si1-C11 1.850(5), Si1-C10 1.855(5), P1-N1 1.576(4), P1-O2 1.591(4), P1-C7 1.787(4), P1-C1 1.800(4), O2-C12 1.404(7), C1-C6 1.525(6), C1-C2 1.534(6), C2-C3 1.519(7), C3-C4 1.523(8), C4-C5 1.520(7), C5-C6 1.511(7); O1-S1-N2 118.8(2), O1-S1-N1 108.3(2), N2-S1-N1 110.4(2), O1-S1-C8 105.0(2), N2-S1-C8 110.5(2), N1-S1-C8 102.4(2), N2-Si1-C9 111.5(2), N2-Si1-C11 105.8(2), C9-Si1-C11 110.6(3), N2-Si1-C10 111.3(2), C9-Si1-C10 109.1(3), C11-Si1-C10 108.5(3), N1-P1-O2 115.4(2), N-P1-C7 117.6(2), O2-P1-C7 100.1(2), N1-P1-C1 105.8(2), O2-P1-C1 107.4(2), C7-P1-C1 110.2(2), P1-N1-S1 126.8(2), S1-N2-Si1 130.5(2), C12-O2-P1 122.6(3), C6-C1-C2 110.9(4), C6-C1-P1 112.1(3), C2-C1-P1 114.3(3), C3-C2-C1 110.7(4), C2-C3-C4 111.8(4), C5-C4-C3 110.4(4), C6-C5-C4 111.0(5), C5-C6-C1 111.7(4), O2-C12-C13 110.4(5).

und Phosphorzentren in **7c** sind pseudo-tetraedrisch umgeben, wobei die Bindungswinkel zwischen 102.4(2) und 118.8(2)° bzw. 100.1(2) und 117.6(2)° variieren. Die N-S-N- und P-N-S-Winkel von 110.4(2) bzw. 126.8(2)° stimmen mit jenen Werten überein, die für derartige Winkel in cyclischen Thionylphosphazenen bestimmt wurden.<sup>[8]</sup> Die S-N-Bindungen von **7c** sind 1.499(4) und 1.598(3) Å lang, und die P-N-Bindungslänge beträgt 1.576(4) Å. Diese Werte liegen zwischen denen von Einfach- und Doppelbindungen, weisen aber eher auf einen Doppelbindungs- als auf einen Einfachbindungscharakter hin.<sup>[8]</sup>

Die Thionylphosphazene **7a–d** sind hochreaktiv und werden an Luft schnell hydrolysiert. Die Reaktion von **7a** und **7b** mit Trifluorethanol bei Raumtemperatur führte zum Ersatz der Trimethylsilylgruppe durch ein Proton und lieferte die Thionylphosphazene **8a** ( $R^1=R^3=Me$ ) bzw. **8b** ( $R^1=R^3=Ph$ ). Die funktionellen Gruppen an den Enden der Thionylphosphazene **7** und **8** entsprechen jenen der Oxothiazienmonomere **5** bzw. **6**, weshalb **7** und **8** ähnlich unter Eliminierung von  $CF_3CH_2OSiMe_3$  bzw.  $CF_3CH_2OH$  polymerisieren sollten.<sup>[6]</sup> Vorläufige Untersuchungen zur Polymerisation der permethylsubstituierten Thionylphosphazene **7a** und **8a** deuten darauf hin, daß dies tatsächlich der Fall ist. Erhitzen von **7a** auf 140 °C in einer dickwandigen, evakuier-ten Ampulle führte zu einem Anstieg der Viskosität des Inhalts und zur Bildung zweier flüssiger Schichten. Nach einer Woche wurde die Ampulle geöffnet und ein flüchtiger Bestandteil im Vakuum abgetrennt. Dieser wurde  $^1H$ -NMR-spektroskopisch als  $CF_3CH_2OSiMe_3$  identifiziert. Der feste Inhalt der Ampulle wurde in  $CH_2Cl_2$  gelöst und durch Einröhren in Toluol ausgefällt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, in  $CH_2Cl_2$  gelöst und wieder in Toluol ausgefällt. Dieser Cyclus wurde mindestens dreimal wiederholt. Dann trocknete man das erhaltene weiße Pulver zwölf Stunden im Hochvakuum bei 50 °C. Das polymere Produkt war in organischen Lösungsmitteln wie  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  und  $DMSO$  löslich und in Wasser sehr gut löslich. Das Polymer **9a** weist spektroskopischen (Abb. 3) und analytischen Ergebnissen zufolge eine Struktur auf, die mit der Formel  $[PMe_2=N-S(O)Me=N]_n$  beschrieben werden kann. Es ist ein alternierend aus Dimethylphosphazenen- und Methyloxothiazien-Einheiten aufgebau-

Schwefel-, einem Phosphor- und zwei Stickstoffzentren besteht.

Das Thionylphosphazene **8a** polymerisiert beim Erhitzen auf 100 °C unter Stickstoff rasch. Die Reaktion konnte durch Erniedrigen des Drucks zum Entfernen des bei der Kondensation gebildeten Trifluorethans beschleunigt werden. Nach drei bis vier Stunden war sie vollständig abgelaufen. Das bei dieser Reaktion erhaltene Polymer war mit jenem, das durch Polymerisation von **7a** erhalten wurde, vollkommen identisch. Das Molekulargewicht des Polymers **9a** wurde gelpermeationschromatographisch auf wenige Tausend Gramm pro Mol bestimmt, wobei der durchschnittliche Polymerisationsgrad bei 30 lag. Das niedrige Molekulargewicht von **9a** erklärt das Auftreten intensitätsschwacher Signale im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 59.2, 24.2, 22.3, 21.7, 19.1$  und 16.3 (Abb. 3). Diese Signale wurden den Endgruppen des Polymers zugeordnet, da ähnliche Signale auch im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von oligomarem  $[NPCl_2]_n$  auftreten, das durch lebende kationische Polymerisation hergestellt wurde.<sup>[5a]</sup>

Anhand von FAB-Massenspektren wurden diese Endgruppen identifiziert, womit die Struktur des Polymerrückgrats bestätigt wurde. Ionen, die intensive Signale bedingen und der Formel  $CF_3CH_2O[PMe_2=N-S(O)Me=N]_nH$  entsprachen, konnten bis zur Detektionsgrenze des Instruments (ca. 3800 Da) nachgewiesen werden. Die Integration der Signale der Polymerendgruppen in den  $^{31}P$ - und  $^1H$ -NMR-Spektren ergab für **9a** ein absolutes Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 8000 bei einem Polymerisationsgrad von 53. Die Struktur des Rückgrats von **9a** ist die eines exakt alternierenden Copolymers aus Dimethylphosphazenen- und Methyloxothiazien-Einheiten. Die Phosphoratome sind den Schwefelatomen benachbart, wobei die beiden Methylgruppen entweder isotaktisch (*meso*-Gruppierung) oder syndiotaktisch (*rac*-Gruppierung) angeordnet sind. Diese Phosphorumgebungen sind zueinander nicht äquivalent, die  $^{31}P$ -NMR-Spektren von in  $CDCl_3$  gelöstem **9a** enthalten zwei Hauptsignale bei  $\delta = 20.57$  und 20.74. Die Intensitäten dieser Signale sind sehr ähnlich, was darauf hindeutet, daß das Polymerrückgrat gleiche Mengen an *meso*- und *rac*-Gruppierungen aufweist und somit vollkommen ataktisch aufgebaut ist. Die Ataktizität von **9a** wurde durch  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren bestätigt, die für die an die Phosphorzentren gebundenen Methylgruppen drei Doublets im 1:2:1-Verhältnis aufweisen. Das intensitätsstärkere Doublet wird den äquivalenten Methylgruppen der *rac*- und das weniger intensive Doublet den nicht äquivalenten Methylgruppen der *meso*-Gruppierung zugeordnet.<sup>[4b]</sup>

Es ist somit möglich, *N*-Silylphosphoranimine **3** und *N*-Silylsulfonimidate **5** regioselektiv zu *N*-Silylthionylphosphazenen **7** zu kuppeln. Erste Untersuchungen ergaben, daß die methylsubstituierten Derivate **7a** und **8a** thermisch polymerisiert werden können, wobei ein Copolymer aus alternierenden Dimethylphosphazenen- und Methyloxothiazien-Einheiten entsteht. Das erhaltene Polymer **9a** ist das erste Polythionylphosphazen, bei dem die Seitengruppen über P-C- und S-C-Bindungen angebunden sind. Es ist auch das erste anorganische Polymer mit einer Wiederholungseinheit aus einem Schwefel-, einem Phosphor- und zwei Stickstoffatomen.

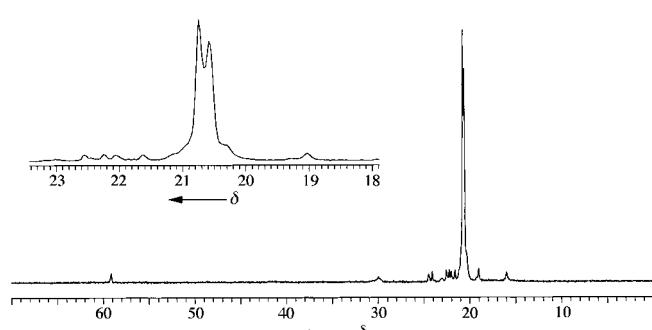


Abb. 3.  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $CDCl_3$ ) von **9a**. Einschub: gespreizter Bereich  $18 < \delta < 23$ .

tes Copolymer. Dies ist das erste Polythionylphosphazen mit Alkyl- und Arylseitengruppen und auch das erste anorganische Polymer mit einer Wiederholungseinheit, die aus einem

## Experimentelles

7: Das *N*-Silylphosphoranimin **3a** (5.05 g, 20 mmol) und das *N*-Silylsulfonimidat **5a** (5.06 g, 20 mmol) wurden 4 d auf 140 °C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch als CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub> identifiziert. Der flüssige Rückstand wurde mit Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und das so erhaltene viskose braune Öl destilliert (60 °C, 0.01 mmHg), wobei **7a** als farblose Flüssigkeit in 55 % Ausbeute erhalten wurde (3.63 g, 11 mmol). Positiv-Ionen-FAB-MS: *m/z* (%): 324 (27) [M<sup>+</sup>], 309 (100) [M<sup>+</sup> - Me], 232 (65) [M<sup>+</sup> - FSiMe<sub>3</sub>], 225 (9) [M<sup>+</sup> - CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O]; <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 52.7; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.26 (s, 6 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.21, 1.26 (2 d, J<sub>PH</sub> = 11 Hz, 6 H, PMe), 2.80 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 3 Hz, 3 H, SME), 4.02, 4.48 (2 ddq, J<sub>HH</sub> = 9, J<sub>FH</sub> = 17, J<sub>PH</sub> = 4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.85 (s, SiMe<sub>3</sub>), 13.95, 15.45 (2 d, J<sub>PC</sub> = 25 Hz, PMe), 49.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6 Hz, SME), 62.58 (dq, J<sub>FC</sub> = 37, J<sub>PC</sub> = 6 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 122.7 (dq, J<sub>FC</sub> = 278, J<sub>PC</sub> = 10 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). Die Verbindungen **7b-d** wurden analog hergestellt und durch Destillation isoliert (**7b**: 140 °C, 0.03 torr, Ausbeute: 39%; **7c**: 104 °C, 0.02 torr, 35%; **7d**: 162 °C, 0.01 torr, 45%).

**9a:** Das Thionylphosphazhen **7a** (7.08 g, 22 mmol) wurde in einer evakuierten, verschlossenen Glasampulle 16 d auf 140 °C erhitzt. Nach dem Öffnen der Ampulle wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Sie wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch als CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub> identifiziert. Der feste Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und die Lösung unter Röhren in Toluol gegossen, wobei ein Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und durch Eingießen in Toluol ausgefällt. Dieser Cyclus wurde mindestens dreimal wiederholt und das so erhaltene weiße Pulver (1.02 g, 25%) im Vakuum bei 50 °C ca. 12 h getrocknet. <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.57, 20.74; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.68 (d, J<sub>PH</sub> = 14 Hz, 3 H, *meso*-PMe<sub>2</sub>), 1.73 (d, J<sub>PH</sub> = 14 Hz, 6 H, *rac*-PMe<sub>2</sub>), 1.77 (d, J<sub>PH</sub> = 14 Hz, 3 H, *meso*-PMe<sub>2</sub>), 3.17 (s, 6 H, SME); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.44 (d, J<sub>PC</sub> = 84 Hz, *meso*-PMe<sub>2</sub>), 18.50 (d, J<sub>PC</sub> = 90 Hz, *rac*-PMe<sub>2</sub>), 18.64 (d, J<sub>PC</sub> = 95 Hz, *meso*-PMe<sub>2</sub>), 48.75 (s, SME); Elementaranalyse: ber.: C 23.68, H 5.92, N 18.42, S 21.05; gef.: C 23.24, H 6.03, N 16.24, S 21.72. Das Thionylphosphazhen **8a** (6.28 g, 25 mmol) polymerisiert beim Erhitzen auf 100 °C zum Polymer **9a** (2.0 g, 25%), das mit dem durch Polymerisation von **7a** hergestellten identisch ist.

Eingegangen am 26. Januar 1998 [Z11408]

**Stichwörter:** Hauptgruppenelemente • Phosphazene • Phosphor • Polymere • Schwefel

- [1] J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, Englewood, NJ, **1992**; I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712–1731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1603–1621.
- [2] a) J. A. Dodge, I. Manners, H. R. Allcock, G. Renner, O. Nuyken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1268–1269; H. R. Allcock, J. A. Dodge, I. Manners, *Macromolecules* **1993**, *26*, 11–16; b) M. Liang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4044–4045; Y. Ni, P. Park, M. Liang, J. Massey, C. Wadding, I. Manners, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3401–3408; c) T. Chivers, D. D. Doxsee, M. Edwards, R. W. Hiltz in *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 14* (Hrsg.: R. Steudel), Elsevier, **1992**, S. 291; neuere Übersicht: I. Manners, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 109–129.
- [3] Z. Pang, X. Gu, A. Yekta, Z. Masoumi, J. B. Coll, M. A. Winnik, I. Manners, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 768–771.
- [4] a) R. H. Neilson, P. Wisian-Neilson, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 541–562; b) R. H. Neilson, R. Hani, P. Wisian-Neilson, J. J. Meister, A. K. Roy, G. L. Hagnauer, *Macromolecules* **1987**, *20*, 910–916; P. Wisian-Neilson, R. H. Neilson, *Inorg. Synth.* **1989**, *25*, 69.
- [5] a) H. R. Allcock, C. A. Crane, C. T. Morrissey, J. M. Nelson, S. D. Reeves, C. H. Honeyman, I. Manners, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7740–7747; b) H. R. Allcock, J. M. Nelson, S. D. Reeves, C. H. Honeyman, I. Manners, *Macromolecules* **1997**, *30*, 50–56.
- [6] A. K. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1530–1531; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2598–2603; A. K. Roy, G. T. Burns, G. C. Lie, S. Grigoras, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2604–2612.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **7c**: Einkristalle wurden aus Toluol/Hexan als farblose Quader erhalten. Kristallabmessungen 0.63 × 0.44 ×

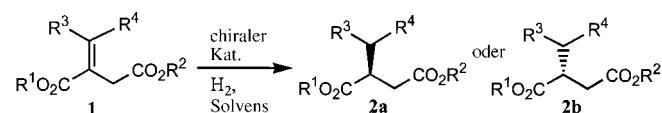
0.32 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 10.224(2)$ ,  $b = 10.371(2)$ ,  $c = 10.739(2)$  Å,  $\alpha = 100.51(2)$ ,  $\beta = 100.38(2)$ ,  $\gamma = 107.93(2)$ °,  $V = 1030.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.265$  g cm<sup>-3</sup>. Meßbereich 3.5 <  $2\theta$  < 45°, 3116 Reflexe, davon 1946 beobachtet mit  $|F|/\sigma(|F|) > 4.0$ . Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.0543$  ( $wR_2 = 0.1520$ ) für alle 2565 symmetrieeunabhängigen Reflexe; 208 Parameter. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101046“ beim Cambridge Crystallographic Data hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] Y. Ni, A. J. Lough, A. L. Rheingold, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 998–1001.

## Einfacher Zugang zu 2-Alkylsuccinaten durch asymmetrische katalytische Hydrierung von durch Stobbe-Kondensation erhaltenen Itaconaten\*\*

Mark J. Burk,\* Frank Bienewald, Michael Harris und Antonio Zanotti-Gerosa

Das Interesse an enantiomerenreinen 2-substituierten Bernsteinsäurederivaten **2** ist groß, weil diese Verbindungen als chirale Bausteine und Peptidmimetica für die Synthese von Arzneimitteln, Aroma- und Duftstoffen sowie Agrochemikalien mit verbesserten Eigenschaften dienen.<sup>[1]</sup> Die asymmetrische katalytische Hydrierung von  $\beta$ -substituierten Itaconsäurederivaten **1** bietet einen der einfachsten Zugänge zu diesen Verbindungen. Bislang war allerdings kein Katalysator bekannt, mit dem die hohenantioselektive Synthese einer Vielzahl von 2-Alkylsuccinaten **2** möglich ist.



Während bei der asymmetrischen katalytischen Hydrierung der unsubstituierten Itaconate **1** ( $R^3, R^4 = H$ ) zu 2-Methylsuccinaten beachtliche Erfolge erzielt wurden,<sup>[2]</sup> war die enantioselektive Hydrierung von  $\beta$ -substituierten Itaconaten bislang schwierig. Von den wenigen bekannten Beispielen wurden nur die  $\beta$ -Phenyl- und  $\beta$ -(1-Naphthyl)itaconate mit ausreichend hoher Enantioselektivität hydriert. Zudem wurde in diesen Fällen reines (*E*)-**1** eingesetzt.<sup>[3]</sup> Die Effizienz der Katalysatoren für die asymmetrische Hydrierung wird besonders offenkundig, wenn  $R^3$  und/oder  $R^4$

[\*] Dr. M. J. Burk, Dr. F. Bienewald, Dr. M. Harris, Dr. A. Zanotti-Gerosa  
ChiroTech Technology Limited, Chiroscience plc  
Cambridge Science Park  
Milton Road, Cambridge CB44WE (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1223-420440  
E-mail: markburk@chiroscience.com

[\*\*] Wir danken Dr. Martin Fox für hilfreiche Diskussionen sowie Catherine Rippe, Sean Savage und Colin Dewar (alle ChiroTech) für ihre Hilfe bei den Analysen.