

Versuche zur Synthese von polymergebundenen ‘Push-Pull’-Acetylenen¹⁾

von Patrick Wilhelm²⁾ und Markus Neuschwander*

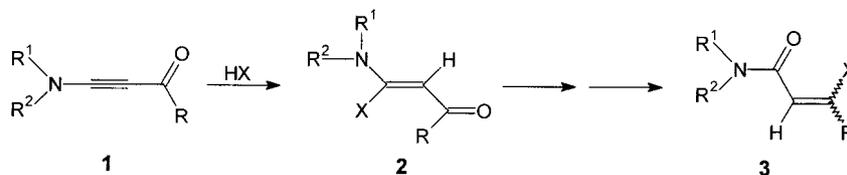
Departement für Chemie und Biochemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Synthetic Attempts towards Polymer-Bound ‘Push-Pull’ Acetylenes

In view of possible applications of ‘push-pull’ acetylenes **1** and ‘push-pull’ olefins **2** as potential non-linear optics materials, synthetic attempts towards polymers of type **4** and **6** (*Scheme 2*) have been undertaken. Two so far unknown ‘push-pull’ acetylenes **1a,b** with R = styrene, have been prepared under carefully controlled conditions which quite surprisingly fail to give polymers **4a,b** by anionic or radical-induced polymerization. On the other hand, ‘push-pull’ acetylenes may be reacted with commercially available poly(4-vinylphenol) to give polymers **6c,d** with a 40–70% conversion of phenol units.

1. Einleitung. – ‘Push-Pull’-Acetylene **1**³⁾ sind auf verschiedenen Wegen mit hohen Ausbeuten zugänglich⁴⁾ und sind als recht vielseitige organische Reagenzien bekannt [4] [8]. Sie lassen sich besonders leicht mit Elektrophilen wie Carbonsäuren und Halogenwasserstoffsäuren umsetzen, wobei sich die intermediär gebildeten 3-Amino-3-X-propenale **2** annähernd quantitativ in 3-X-Propenamide **3** umlagern [9] [10] (*Scheme 1*). Andererseits erweisen sich die entsprechenden Phenol-Addukte **2** (X = PhO)⁵⁾ als thermisch stabil und zeigen keine Umlagerungstendenz **2** → **3** [11]. Als Propinal-Derivate lassen sich PP-Acetylene **1** auch mit Nucleophilen umsetzen [12], doch verlaufen solche *Michael*-Additionen von Alkoholen oder Aminen wesentlich langsamer als Additionen von Elektrophilen.

Scheme 1



PP-Acetylene **1** und auch PP-Olefine **2** verfügen über leicht polarisierbare π -Systeme mit stark asymmetrischer Ladungsverteilung und weisen damit wichtige molekulare Grundvoraussetzungen für NLO-Materialien⁶⁾ auf [13][14]. Wenn es

¹⁾ 35. Mitteilung über Aminoacryl-Derivate. 34. Mitteilung: [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].

³⁾ Im folgenden wird ‘Push-Pull’ mit PP abgekürzt.

⁴⁾ Wichtigste Synthesen: [3–7].

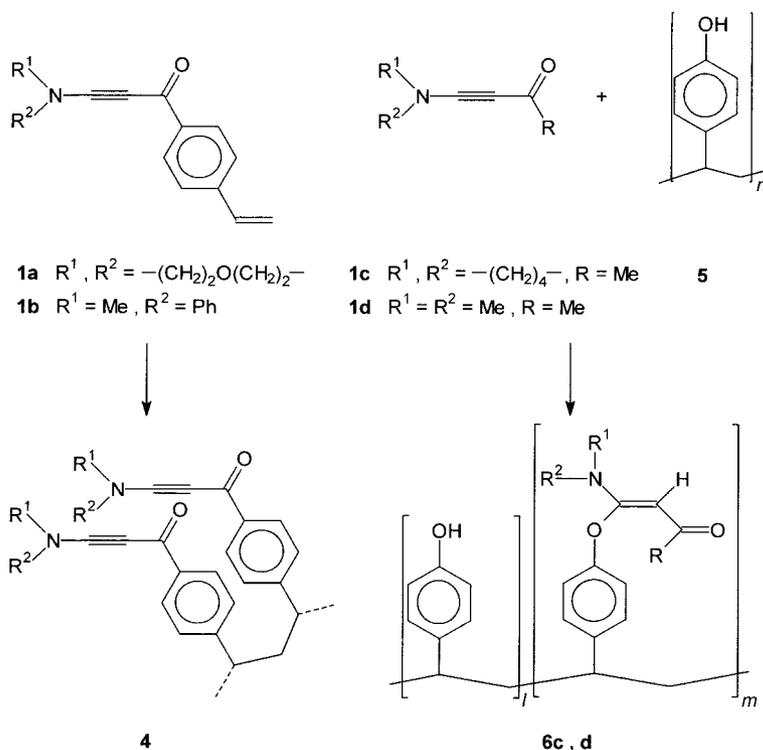
⁵⁾ Mechanistische Untersuchungen [11] zeigen, dass sich Phenol bei der Addition an PP-Acetylene als Elektrophil verhält.

⁶⁾ NLO = Nichtlineare Optik.

gelänge, Strukturelemente des Typs **1** oder **2** an eine Polymermatrix zu fixieren, welche sich zu Folien bzw. modernen Wellenleitern [15] entwickeln liesse, so könnten solche Seitenkettenpolymere nach der üblichen Polung in starken elektrischen Feldern [13] als neuartige NLO-Bauelemente dienen. Angesichts der bekannten Reaktivität von PP-Acetylenen **1** sind bisher keine NLO-Anwendungen versucht worden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich die thermische Stabilität von PP-Acetylenen durch geeignete Variation der Substituenten R, R¹, R² wesentlich verbessern lässt [16].

Wir beschreiben im folgenden Versuche zur Synthese von polymergebundenen PP-Acetylenen. Dabei sollen einerseits neuartige PP-Acetylene **1a,1b** mit polymerisationsaktiven Gruppen synthetisiert werden, welche sich in Polymere **4** mit PP-Acetylen-Seitenketten überführen lassen könnten. Andererseits wird über Versuche berichtet, PP-Acetylene **1c,d**, durch ‘polymeranalogue Umsetzung’ an den Phenol-Rest von Poly(4-vinylphenol) **5** zu fixieren, was zu Polymeren **6** mit Strukturelementen führen müsste (*Schema 2*), deren Seitenketten ‘Push-Pull’-Olefin-Einheiten **2** tragen.

Schema 2



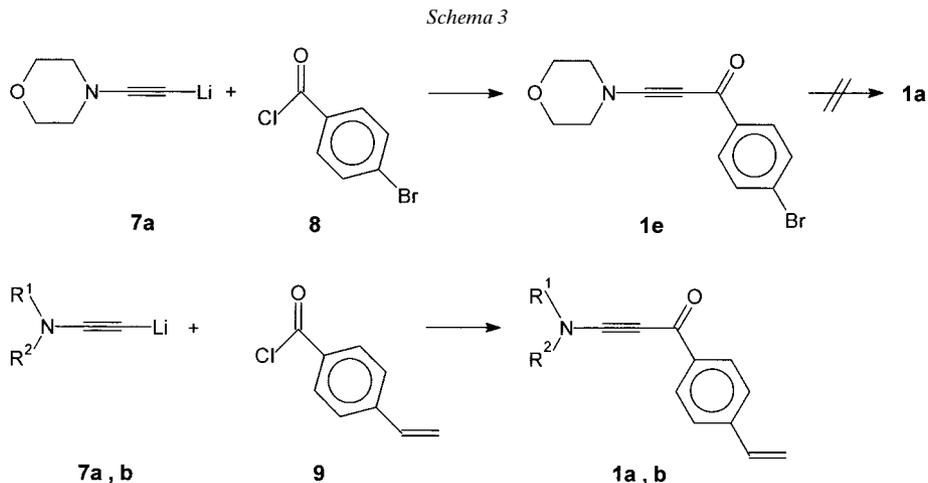
2. Synthese von PP-Acetylenen **1a,b** mit polymerisationsaktiven Gruppen. –

Bereits früh wurde beobachtet, dass sich selbst einfache PP-Acetylene unter geeigneten Bedingungen polymerisieren [17]. Entsprechend ihrer hohen Reaktivität gegenüber Elektrophilen lassen sie sich besonders leicht in Gegenwart starker Säuren oder Lewis-Säuren umsetzen. Da jedoch nur Oligomere mit mittleren Polymerisa-

tionsgraden $P_n \approx 10$ anfallen, ist die kationische Polymerisation von PP-Acetylenen präparativ uninteressant, obwohl sich hohe Produktausbeuten erzielen lassen [17]. Demnach ist die Synthese von PP-Acetylenen **1a,b** mit zusätzlichen polymerisationsaktiven Gruppen weder synthetisch noch im Hinblick auf die anschliessend geplante Polymerisation unproblematisch: Bei der Synthese geht es darum, unerwünschte Nebenreaktionen des PP-Acetylen oder gar eine vorzeitige Polymerisation der reaktiven Gruppen zu vermeiden. Bei der gezielt ausgelösten Polymerisation (vgl. **1a,b** → **4**) ist es wichtig, dass die PP-Acetylen-Einheit nicht ins Polymerisationsgeschehen eingreift.

Wir setzten uns zum Ziel, PP-Acetylene des Typs **1a,b** mit zusätzlichen Styroleinheiten zu synthetisieren. Einmal lassen sich für **1a,b** verschiedene einfache Synthesepläne entwickeln (vgl. später). Ferner ist bekannt, dass die thermische Stabilität von PP-Acetylenen durch aromatische Substituenten an der (C=O)-Gruppe von **1** wesentlich erhöht wird [18]. Vor allem aber ist Styrol eines der wenigen Monomeren, welches sich nach allen gängigen Polymerisationsverfahren (z.B. auch durch anionische oder radikalische Polymerisation) in Hochpolymere überführen lässt⁷⁾.

PP-Acetylene **1** lassen sich nach *Kuehne* und *Sheeran* sowie *Himbert* und *Regitz* sehr einfach aus Lithio-inaminen **7**⁸⁾ und Acyl-halogeniden herstellen [5]. Dementsprechend führt die Umsetzung des Lithio-inamins **7a** mit 4-Bromobenzoylchlorid **8** mit rund 50% Ausbeute zu 1-(4-Bromophenyl)-3-morpholinopropinon **1e** (*Schema 3*). Dagegen misslingt die geplante Pd-katalysierte Kupplung von **1e** mit (Tributylstannyl)ethen zu **1a**, weil anstelle von **1a** ein unlösliches schwarzes Polymer entsteht⁹⁾.



7) Vgl. Lehrbücher der makromolekularen Chemie, z.B. [19].

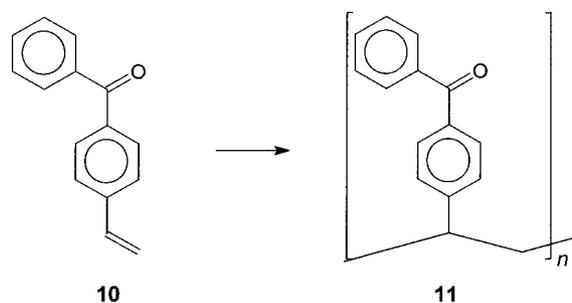
8) Lithio-inamine **7** werden durch Umsetzung von (Amino)trichloroethenen mit 2 mol-equiv. BuLi in Lösung hergestellt.

9) Ebenso misslingt der Versuch, 4-Vinylacetophenon zu formylieren und nach gängigen Verfahren [16] in PP-Acetylene umzuwandeln.

Deshalb wurde versucht, das in dreistufiger Synthese aus 4-Chlorostyrol zugängliche 4-Vinylbenzoylchlorid **9** [20] [21] mit Lithio-inaminen **7** umzusetzen (*Schema 3*). Dies ist unter schonenden Bedingungen (-70°) ohne Polymerisation des Styrolrests möglich, so dass sich die neuen PP-Acetylene **1a,b** mit akzeptablen Ausbeuten isolieren lassen. Die Struktur der Verbindungen **1a,b** folgt aus den spektroskopischen Daten, welche mit denjenigen anderer PP-Acetylene übereinstimmen¹⁰). Besonders typisch sind die sehr intensiven IR-Absorptionen von ν ($C \equiv C$) bei rund 2170 cm^{-1} sowie die sehr unterschiedlichen ^{13}C -NMR-Absorptionslagen der polarisierten Dreifachbindungen (**1a**: 106,4 bzw. 73,9 ppm).

Angesichts der hohen Reaktivität von PP-Acetylenen gegenüber Elektrophilen [9] [10] [17] ist bei kationischen Polymerisationsversuchen von **1a,b** damit zu rechnen, dass sowohl die Styrol-Einheit als auch die polare ($C \equiv C$)-Bindung ins Reaktionsgeschehen eingreifen können. Dagegen wäre denkbar, dass sich die Styrol-Einheit von **1a,b** durch radikalische oder anionische Polymerisation nach gängigen Verfahren umsetzen liesse⁷), ohne dass die ($C \equiv C$)-Bindung reagiert. Wir optimierten deshalb die Bedingungen dieser beiden Verfahren an einer Modellverbindung **10** [22] und stellten fest, dass sich 4-Vinylbenzophenon **10** sowohl radikalisch (Initiator Aibn (= α,α' -Azobis[isobutyronitril] [23]) als auch anionisch (Initiator Natriumnaphthalin) annähernd quantitativ in fällbare Hochpolymere **11** überführen lässt (*Schema 4*).

Schema 4



Zahlreiche Versuche zeigen jedoch, dass sich die ausgearbeiteten Polymerisationsbedingungen nicht auf die styrolhaltigen PP-Acetylene **1a,b** übertragen lassen. Dies wird bereits beim Eintropfen der Reaktionslösungen in MeOH festgestellt, wo keine Ausfällungen beobachtet werden, als auch durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der eingengungen Reaktionsprodukte bestätigt, wo sich weit überwiegend die Edukte **1a,b** identifizieren lassen. Angesichts der sehr leichten Polymerisierbarkeit der Modellverbindung **10**¹¹) nehmen wir an, dass die PP-Acetylen-Einheit von **1a,b** bei radikalisch oder anionisch initiierten Polymerisationen als Inhibitor fungiert und die in geringen Konzentrationen erzeugten bzw. zugegebenen Initiator-Radikale oder -Anionen desaktiviert.

¹⁰) Vgl. z.B. [1].

¹¹) Sowohl **10** wie auch **1a,b** enthalten elektronisch sehr ähnliche 4-Vinylbenzoyl-Einheiten.

3. Fixierung von PP-Acetylenen an polymeren Trägern. – PP-Acetylene **1** setzen sich mit Phenolen bei 20° zu thermisch stabilen PP-Olefinen **2** (X = PhO) um [11]. Dies lässt den Versuch aussichtsreich erscheinen, PP-Acetylene an phenolhaltigen polymeren Trägern **5**¹²⁾ zu fixieren. Dabei sind einige präparative Probleme voraussehen: Einmal verlaufen polymeranaloge Umsetzungen (vgl. **1** + **5** → **6**) meist deutlich langsamer als analoge niedermolekulare Umsetzungen⁷⁾ (vgl. **1** + PhOH → **2**), so dass es fraglich ist, ob sich eine hohe Belegungsichte der PP-Olefin-Seitenketten in **6** erreichen lässt. Andererseits müssen Lösungsmittel eingesetzt werden, welche sowohl Poly(4-vinylphenol) **5**¹²⁾ als auch das Produktpolymer **6** lösen. Dies ist deshalb nicht trivial, weil die Additions-geschwindigkeiten der Umsetzungen **1** + PhO → **2** (X = PhO) mit Zunahme der Solvenspolarität stark abnehmen [11]¹³⁾ und hohe Konzentrationen an **5** und **1** auch aus kinetischen Gründen¹⁴⁾ unerlässlich sind.

Da sich Poly(4-vinylphenol) **5** in Solventien wie CCl₄, welche eine optimale Additions-geschwindigkeit von Phenol an PP-Acetylene **1** erlauben würden, nicht lösen lässt, setzten wir hochkonzentrierte Lösungen von **5** in THF oder 1,2-Dimethoxyethan (= DME) mit den PP-Acetylenen **1c** und **1d** im Ultraschallbad um (vgl. *Schema 2*). Nach 2–3 h fällt das Polymer **6** als viskose Masse aus, welche durch Zugabe von DMSO im Ultraschallbad in Lösung gebracht und weitere drei Stunden unter Ultraschallbehandlung ausreagiert wird. Durch Eintropfen der Polymer-Lösung in CCl₄ lässt sich **6** ausfällen und nach dem Abnutschen und Trocknen als feinteiliges Pulver mit hoher Ausbeute isolieren.

NMR-spektroskopische und analytische Untersuchungen zeigen, dass sich die PP-Acetylene **1c,d** an die Phenolreste von Poly(4-vinylphenol) **5** addieren lassen. Dabei werden bei äquivalentem Einsatz von **5** und **1c,d** beachtliche Belegungsgrade¹⁵⁾ von rund 40% (THF) bzw. 50% (DME) erzielt, welche sich bei dreifachem Überschuss von **1c,d** auf rund 60% bzw. 70% steigern lassen.

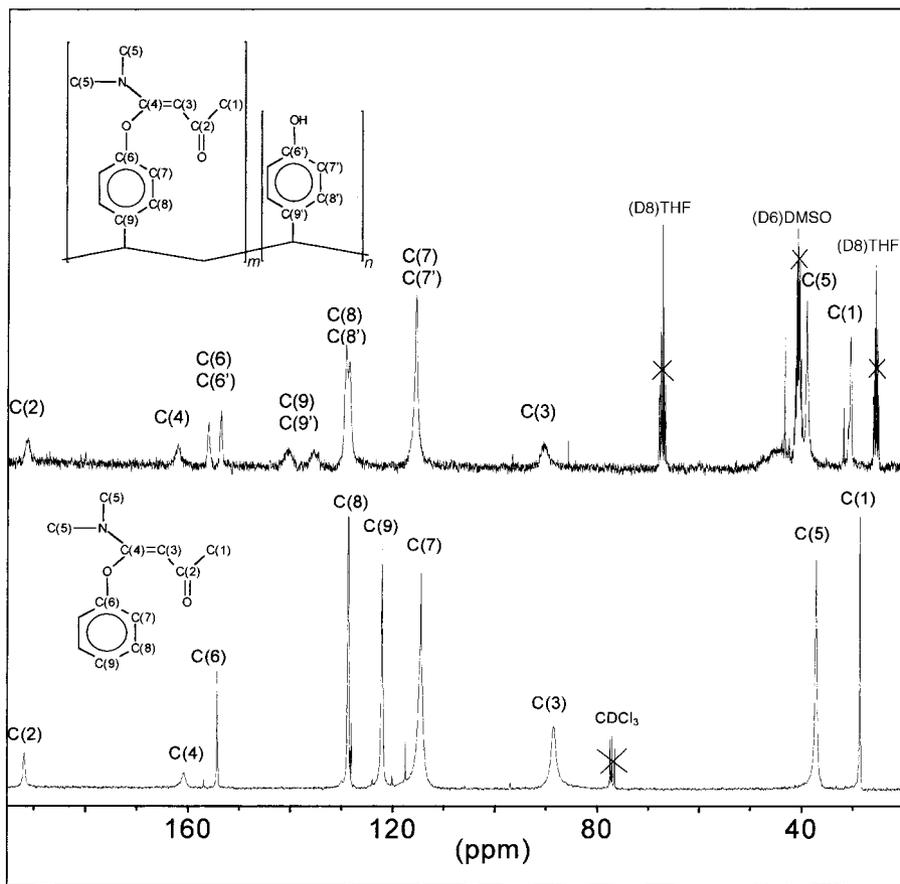
Im ¹³C-NMR-Spektrum des Polymers **6d** (*Fig.*, oben) lassen sich die Signale der meisten C-Atome durch Vergleich mit denjenigen des Phenol-Addukts **2d** (*Fig.*, unten) leicht zuordnen. Dabei absorbieren die Signale der neu eingebauten PP-Olefin-Einheit von **6d** sehr ähnlich wie diejenigen des niedermolekularen Phenol-Addukts **2d** (X = PhO). In beiden Fällen ist der markante Signallageunterschied der Vinyl-C-Atome C(3) (*ca.* 90 ppm) und C(4) (*ca.* 160 ppm) bemerkenswert, welcher auf eine ausgeprägte Polarisierung des PP-Olefin-Segments hinweist. Interessanterweise erscheinen alle aromatischen C-Atome doppelt, wobei die Signale von C(9)/C(9') und C(6)/C(6') sauber getrennt vorliegen. Dies lässt sich nur so erklären, dass die Phenol-Gruppen von **5** unvollständig reagiert haben, wobei aus den relativen Intensitäten ein

¹²⁾ Wir verwendeten Poly(4-vinylphenol) **5** (*Aldrich*, *M_r* 8000). **5** ist unlöslich in CCl₄, Toluol, CH₂Cl₂ und CHCl₃, löslich in Et₂O und gut löslich (> 100 g/l) in 1,2-Dimethoxyethan, THF, Aceton, DMSO, EtOH und MeOH.

¹³⁾ Beim Wechsel von CCl₄ zu DMSO sinkt die Additions-geschwindigkeit der Umsetzung **1** + PhOH → **2** (X = PhO) um den Faktor 1000!

¹⁴⁾ Die Kinetik der Addition von Phenol an **1** folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung. Die Reaktion ist 2. Ordnung bezüglich Phenol und 1. Ordnung bezüglich **1**.

¹⁵⁾ Die Belegungsgrade lassen sich aus den ¹H-NMR-Spektren bestimmen und aus den ¹³C-NMR-Spektren (*Fig.*) abschätzen.



Figur. ¹³C-NMR-Spektren (75 MHz) des durch Addition von **1d** an **5** erhaltenen Polymeren **6d** ((D₈)THF/ (D₆)DMSO, Belegungsgrad ca. 50%, oben) sowie des Phenol-Addukts **2d** (X = PhO, CDCl₃, unten). Nummerierung willkürlich.

Belegungsgrad von ca. 50% abgeschätzt werden kann. Dies wird durch die ¹H-NMR-Spektren¹⁵⁾ und elementaranalytischen Daten bestätigt.

4. Diskussion. – In der vorliegenden Arbeit sind Versuche zur Synthese von polymergebundenen PP-Acetylenen unternommen worden. Dabei sind einerseits zwei neue PP-Acetylene **1a,b** mit einer zusätzlichen Styrol-Einheit synthetisiert worden, wobei Versuche zur selektiven kationischen oder anionischen Polymerisation der Styrol-Einheit nicht gelungen sind, welche zu Polymeren **4** mit PP-Acetylen-Einheiten in der Seitenkette hätten führen sollen. Andererseits ist es trotz erheblicher präparativer Probleme möglich, PP-Acetylene an die Phenol-Reste von Poly(4-vinylphenol) **5** zu binden und Belegungsgrade von 40–70% zu erzielen. Diese Belegungsgrade sind angesichts der relativ kleinen Additionsgeschwindigkeit von Phenolen an PP-Acetylene [11] beachtlich und reichen für den Einsatz als NLO-Materialien aus. Eine Belegung von 100% dürfte sich aus verschiedenen Gründen

kaum realisieren lassen. Einmal nimmt die Polarität der Polymere **6c,d** mit dem Belegungsgrad zu, was zur Ausfällung aus THF oder DME führt. Die Produkte lassen sich durch Zugabe von DMSO wohl wieder lösen, doch sind die Additionsgeschwindigkeiten in DMSO sehr klein¹³), so dass die Reaktion praktisch zum Erliegen kommt. Schliesslich dürfte die Additionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Belegungsgrad auch aus sterischen Gründen absinken. Die erhaltenen Produkte **6c,d** lassen sich als Pulver isolieren, sind in polaren Lösungsmitteln gut löslich und können leicht zu Folien verarbeitet werden, was ihren Einsatz als potentielle NLO-Materialien begünstigt.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 20-50331.97) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Vgl. [1]. Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Reaktionen in abs. Lsgm. und mit abs. Reagenzien in ausgeheizten Dreihals-Rundkolben mit Inertgas-Überleitung, Thermometer bzw. Tieftemp.-Thermometer, Septum (oder Stopfen) und Magnetrührer unter N₂ oder Ar durchgeführt.

1. Synthese von PP-Acetylenen mit Styrol-Rest. 1.1. *1-(4-Bromophenyl)-3-morpholinoprop-2-in-1-on (1e).* In einem 250-ml-Kolben werden 1,00 g (4,6 mmol) 1,1,1-Trichloro-2-morpholinoethen [1] in 30 ml Et₂O unter Rühren bei –50° bis –30° mittels Spritze tropfenweise mit 6,35 ml 1,6M BuLi in Hexan (2,2 mol-equiv.) versetzt. Die farblose Suspension wird 30 min bei –30° gerührt, sodann auf –70° gekühlt und bei –70 bis –50° mit einer Lsg. von 1,21 g (5,52 mmol) 4-Bromobenzoyl-chlorid in 20 ml Et₂O versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 1 h bei RT. weitergerührt. Man giesst die Lsg. mittels Trichter unter N₂ in die 30-ml-Hülse einer *Soxhlet*-Apparatur und extrahiert den gelbbraunen Inhalt der Hülse während 4 h mit Et₂O. Sodann wird der Extrakt auf –30° abgekühlt, die dabei ausgefallenen Kristalle werden abgenutscht, gewaschen und i. HV. (10⁻³ Torr) getrocknet: 0,66 g (49%) gelbbraune Kristalle **1e**. Schmp. 142°. UV/VIS (MeCN): 260 (10500), 318 (12000). IR (CCl₄): 3022w, 2169s, 1613m, 1198m, 1166m, 966s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7,85 (m, 2 H); 7,57 (m, 2 H); 3,81 (m, 4 H); 3,43 (m, 4 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 175,3 (s); 136,4 (s); 131,6 (d); 130,0 (d); 127,7 (s); 107,0 (s); 74,0 (s); 66,1 (t); 51,4 (t). MS: 296 (13), 295 (97, M⁺), 294 (26), 293 (100, M⁺), 292 (12), 267 (18), 266 (13), 265 (24), 264 (23), 262 (11), 250 (11), 237 (20), 236 (52), 235 (12), 234 (11), 210 (10), 209 (38), 208 (14), 207 (36), 185 (26), 183 (28), 157 (27), 156 (14), 155 (25), 138 (76), 129 (14), 128 (52), 115 (11), 114 (13), 102 (10), 101 (23), 94 (56), 80 (17), 77 (11), 76 (15), 75 (21), 68 (30), 46 (12) 44 (20), 43 (38), 40 (14). HR-MS: 295,0032 (C₁₃H₁₂BrNO₂; ber. 295,0051)¹⁶).

1.2. *3-Morpholino-1-(4-vinylphenyl)prop-2-in-1-on (1a).* In einem 250-ml-Kolben werden 1,00 g (4,6 mmol) 1,1,1-Trichloro-2-morpholinoethen [1] in 30 ml Et₂O vorgelegt und unter Rühren bei –50 bis –30° mittels Spritze tropfenweise mit 6,35 ml 1,6M BuLi in Hexan (2,2 mol-equiv.) versetzt. Die farblose Aufschlämmung wird 30 min bei –30° gerührt, sodann bei –70 bis –50° allmählich mit einer Lsg. von 0,77 g (4,6 mmol) 4-Vinylbenzoyl-chlorid [21] in 20 ml Et₂O versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 1 h bei RT. weitergerührt. Man giesst das Gemisch mittels Trichter unter N₂ in die 30-ml-Hülse einer *Soxhlet*-Apparatur und extrahiert während 4 h mit Et₂O. Nach dem Einengen des Extraktes i. RV. bei 600 mbar wird der Rückstand in 4 ml abs. Et₂O gelöst, über Glaswatte filtriert und bei –50° auskristallisiert. Die braune Mutterlauge wird mit einer ausgezogenen *Pasteur*-Pipette abgesaugt: Nach dem Trocknen 0,38 g (34%) blassgelbe Kristalle **1a**. Schmp. 66°. UV/VIS (MeCN): 280 (13300), 322 (11000). IR (CCl₄): 2969w, 2859w, 2170s, 1622s, 1558m, 1447m, 1270m, 1168m, 1117m, 965m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7,96 (m, 2 H); 7,45 (m, 2 H); 6,75 (dd, 1 H); 5,86 (d, J = 17,4, 1 H); 5,37 (d, J = 10,8, 1 H); 3,79 (m, 4 H); 3,41 (m, 4 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 167,0 (s); 141,7 (s); 136,9 (s); 136,1 (d); 128,9 (d); 126,1 (d); 116,4 (t); 106,4 (s); 73,9 (s); 66,1 (t); 51,3 (t). MS: 160 (7), 140 (31), 139 (100), 138 (17), 125 (17), 124 (77), 122 (17), 110 (14), 106 (22), 96 (56), 82 (10), 79 (11), 43 (13)¹⁶).

1.3. *3-(N-Methylanilino)-1-(4-vinylphenyl)prop-2-in-1-on (1b).* In einem 250-ml-Kolben werden 1,18 g (5,0 mmol) 1,1,1-Trichloro-2-(N-methylanilino)ethen [24] in 30 ml Et₂O unter Rühren bei –50 bis –30° mittels Spritze tropfenweise mit 6,88 ml 1,6M BuLi in Hexan (2,2 mol-equiv.) versetzt. Man rührt 1 h im Eisbad,

¹⁶) Abbildungen der ¹H- und ¹³C-NMR-, IR- UV- und Massenspektren sowie ausführliche spektroskopische Angaben, vgl. [2].

kühlt sodann auf -70° und tropft bei -70° bis -50° eine Lsg. von 0,83 g (5,0 mmol) 4-Vinylbenzoyl-chlorid [21] in 20 ml Et₂O zu. Die Suspension wird 1 h bei RT. gerührt, danach mittels Trichter in die 30-ml-Hülse einer Soxhlet-Apparatur gegossen und während 4 h mit Et₂O extrahiert. Nach dem Einengen i. RV. bei 20°/600 mbar wird der Rückstand bei RT. in wenig CH₂Cl₂ gelöst, mit 4 ml Et₂O verdünnt, über Glaswatte filtriert und bei -50° auskristallisiert. Die braune Mutterlauge wird mit einer ausgezogenen Pasteur-Pipette abgesaugt: 0,85 g (65%) blassgelbe Kristalle **1b**. Schmp. 78 bis 80°. UV/VIS (MeCN): 222 (28200), 286 (31800), 344 (37400). IR (CCl₄): 2183s, 1627m, 1600m, 1498m, 1263m, 932w-m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8,06 (m, 2 H); 7,50 (m, 2 H); 7,41 (m, 2 H); 7,28 (m, 2 H); 7,11 (m, 1 H); 6,77 (dd, 1 H); 5,88 (d, *J* = 17,5, 2 H); 5,41 (d, *J* = 11,0, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 176,2 (s); 142,6 (s); 141,9 (s); 136,9 (s); 136,0 (d); 129,4 (d); 129,1 (d); 126,1 (d); 123,2 (d); 116,5 (t); 115,7 (d); 100,1 (s); 65,8 (s); 39,9 (q). MS: 262 (66), 261 (100, M⁺), 260 (75), 234 (12), 233 (57), 232 (77), 218 (25), 217 (17), 191 (20), 158 (40), 143 (16), 130 (10), 116 (14), 115 (33), 103 (12), 89 (17). HR-MS: 261,1158 (C₁₈H₁₅NO; ber. 261,1154)¹⁶.

2. Synthese und Polymerisation von 4-Vinylbenzophenon (10). – 2.1. 4-Vinylbenzophenon (**10**)¹⁷. In einem 1-l-Kolben werden 2,69 g (111 mmol) Mg-Späne vorgelegt und langsam mit einer Lsg. von 15,45 g (111 mmol) 4-Chlorostyrol in 50 ml THF versetzt, so dass die Mischung nach Beginn der Reaktion (Zugabe von einigen Tropfen MeI) am Sieden bleibt. Man erhitzt weitere 30 min am Rückfluss, tropft danach innerhalb von 15 min am Rückfluss eine Lsg. von 11,4 g (111 mmol) PhCN in 20 ml THF zu und lässt 15 min am Rückfluss ausreagieren. Das erkaltete Produkt wird langsam in eine Mischung aus 70 g Eis und 10 g konz. H₂SO₄ eingerührt. Dann wird die org. Phase nacheinander mit H₂O, 10-proz. Na₂CO₃ und dreimal mit H₂O gewaschen und über CaCl₂ sicc. getrocknet. Nach dem Einengen i. RV. wird das ölige Produkt mit 50 ml MeOH versetzt und auf 30° erwärmt. Man gibt soviel H₂O zu, dass eine leichte Trübung bleibt und kühlt langsam im Eisbad ab. Der entstandene Kristallbrei wird abgenutscht und mehrere h bei 10⁻³ Torr getrocknet: 12,9 g (56%) gelbe Kristalle **10**. Schmp. 49°. UV/VIS (MeCN): 284 (28500). IR (CCl₄): 3065w, 1662s, 1604m, 1311m, 1267s, 919m, 854w-m, 702s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7,78 (m, 4 H); 7,45–7,63 (m, 5 H); 6,78 (dd, 1 H); 5,91 (d, *J* = 18,0, 1 H); 5,42 (d, *J* = 10,8, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 196,2 (s); 141,6 (s); 137,8 (s); 136,7 (s); 136,0 (d); 132,3 (d); 130,6 (d); 130,0 (d); 128,4 (d); 126,0 (d); 116,6 (t). MS: 209 (15), 208 (91, M⁺), 170 (31), 142 (34), 132 (10), 131 (100), 125 (26), 105 (28), 103 (20), 78 (31), 77 (57), 51 (14). HR-MS: 208,0885 (C₁₅H₁₂O; ber. 208,0888)¹⁶.

2.2. Radikalische Polymerisation von **10**. In einem 25-ml-Kolben werden bei RT. 0,21 g (1 mmol) **10** unter Rühren in 1 ml Toluol gelöst. Man gibt mit einem Spatel 3,2 mg (0,02 mmol) Aibn zu und rührt 1,5 h bei 80°. Die Lsg. wird mit einer Pasteur-Pipette in 5 ml MeOH getropft. Der farblose voluminöse Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt und einige h i. HV. (10⁻³ Torr) getrocknet: 0,20 g (95%) farbloses Pulver **11**.

2.3. Anionische Polymerisation von **10**. In einem 25-ml-Kolben werden bei RT. 0,42 g (2 mmol) **10** unter Rühren in 4 ml THF gelöst. Mit einer Spritze werden 0,91 ml einer 0,22M Natrium-naphthalin-Lsg. (0,1 mol-equiv.) in abs. THF zugespritzt und unter Rückfluss 4 h gerührt. Die Lsg. wird mit einer Pasteur-Pipette in 10 ml MeOH getropft. Der farblose voluminöse Niederschlag wird abfiltriert und einige h i. HV. (10⁻³ Torr) getrocknet: 0,42 g (100%) farbloses Pulver **11**. UV/VIS (MeCN): 220,264. IR (CHCl₃, CS₂): 3015w, 1655m, 1604w-m, 1280m, 1222s, 758w-m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7,22–7,75 (br. m, 7 H); 6,40–6,88 (br. m, 2 H); 1,38–2,29 (br. m, 3 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 195,8 (s); 149,3 (s); 137,3 (s); 135,6 (s); 132,3 (d); 130,2 (d); 129,7 (d); 128,2 (d); 127,4 (d); 41–45 (t); 40,9 (d)¹⁶.

3. Addition von PP-Acetylenen an Poly(4-vinylphenol) (5). – 3.1. Addition von **1d**. In einem 25-ml-Kolben werden 0,601 g (5,0 mmol) **5** zu 2,5 ml THF gegeben und im Ultraschallbad in Lsg. gebracht. Man gibt 0,834 g (7,5 mmol) **1d** [4] zu und behandelt 3 h mit Ultraschall. Dabei bildet sich eine zähflüssige, farblose Ausfällung. Nach Zugabe von 0,5 ml DMSO wird das ausgefallene Polymer im Ultraschallbad gelöst. Nach weiteren 3 h im Ultraschallbad wird die Lsg. zu 40 ml CCl₄ getropft, wobei **6d** als farbloser Niederschlag ausfällt. Nach Absaugen des Lsgm. mit einer Pasteur-Pipette wird der Rückstand während 6 h i. HV. (10⁻³ Torr) getrocknet und dabei mehrmals mit einem Glasstab verrieben. Das Produkt wird zur Reinigung nochmals umgefällt. Dazu wird in 2 ml THF und 0,5 ml DMSO im Ultraschallbad gelöst, die Lsg. erneut in 40 ml CCl₄ eingetropt, das Lsgm. abgesaugt und der Rückstand unter mehrmaligem Verreiben 20 h i. HV. (10⁻³ Torr) getrocknet: 1,12 g feines hellbraunes Pulver **6d** mit Schmp. 154° (Schwarzfärbung), welches noch Spuren von CCl₄ enthält. ¹H-NMR (300 MHz, (D₈)THF/(D₆)DMSO): 9,07 (br. s); 6,55 (br. m); 4,81 (br. s); 2,84 (br. s); 1,90 (br. s);

¹⁷) Modifizierte Vorschrift nach [21].

1,46 (br. m). ^{13}C -NMR (75 MHz, $(\text{D}_8)\text{THF}/(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 192,2(s); 162,8(s); 156,8(s); 154,4(s); 141,2(s); 136,2(s); 129,7(d); 129,1(d); 116,0(d); 115,9(d); 90,7(d); 43,3(t); 38,9(q); 31,7(d); 30,3(q).

3.2. *Addition von 1c.* In einem 10-ml-Kolben werden 0,120 g (1,0 mmol) **5** zu 2 ml THF gegeben und im Ultraschallbad in Lsg. gebracht. Man gibt 0,206 g (1,5 mmol) **1c** zu und behandelt 3 h mit Ultraschall. Dabei bildet sich eine zähflüssige, farblose Ausfällung. Nach Zugabe von 0,2 ml DMSO wird das ausgefallene Polymer im Ultraschallbad gelöst. Nach weiteren 3 h im Ultraschallbad wird die Lsg. zu 10 ml CCl_4 getropft, wobei **6c** als farbloser Niederschlag ausfällt. Nach Absaugen des Lsgm. mit einer *Pasteur*-Pipette wird der Rückstand während 6 h i. HV. (10^{-3} Torr) getrocknet und dabei mehrmals mit einem Glasstab verrieben. Das Produkt wird zur Reinigung nochmals in 0,5 ml THF und 0,2 ml DMSO im Ultraschallbad gelöst, durch Eintropfen in 10 ml CCl_4 gefällt und wie oben aufgearbeitet. 0,266 g feines hellbraunes Pulver **6c**, das noch Spuren von CCl_4 enthält. ^1H -NMR (300 MHz, $(\text{D}_8)\text{THF}/(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 8,96 (br. s); 6,50 (br. m); 4,71 (br. s); 3,20 (br. m); 1,83 (br. s); 1,43 (br. m); 0,54 (br. m). ^{13}C -NMR (75 MHz, $(\text{D}_8)\text{THF}/(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 192,5(s); 160,6(s); 157,1(s); 154,5(s); 141,4(s); 136,6(s); 130,1(d); 129,4(d); 116,2(d); 116,0(d); 90,6(d); 48,8(t); 42/48(d); 30,5(q); 26,3(t)¹⁶.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Berger, P. Wilhelm, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 326.
- [2] P. Wilhelm, Dissertation, Universität Bern, 1998.
- [3] K. Hafner, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 443; *ibid. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 459.
- [4] H. J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 2641.
- [5] M. E. Kuehne, P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 4406; G. Himbert, M. Regitz, *Synthesis* **1972**, 571.
- [6] G. Himbert, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 432; *ibid. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 405; G. Himbert, M. Feustel, M. Jung, *Liebigs. Ann. Chem.* **1981**, 1907; M. Feustel, G. Himbert, *ibid.* **1982**, 196.
- [7] T. Sasaki, A. Kojima, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 476.
- [8] M. Neuenschwander, U. Stämpfli, *Chimia* **1979**, 33, 439.
- [9] M. Neuenschwander, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 444; *ibid. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 460.
- [10] A. Niederhauser, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 1318.
- [11] A. Niederhauser, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 1331.
- [12] A. Niederhauser, A. Frey, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 944.
- [13] D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 31.
- [14] N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37.
- [15] W. Groh, D. Lupo, H. Sixl, *Angew. Chem., Adv. Mater.* **1989**, 101, 1580.
- [16] U. Lienhard, H.-P. Fahrni, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 1609.
- [17] C. Rentsch, M. Slongo, W. Stadelmann, M. Neuenschwander, *Chimia* **1973**, 27, 70.
- [18] M. Neuenschwander, H.-P. Fahrni, U. Lienhard, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2437.
- [19] B. Vollmert, 'Polymer Chemistry', Springer, Berlin, 1973; B. Tieke, 'Makromolekulare Chemie', VCH, Weinheim, 1997.
- [20] J. R. Leebrick, H. E. Ramsden, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 935.
- [21] N. A. Adrova, K. K. Khomenkova, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1962**, 32, 2235.
- [22] D. Braun, W. Neumann, J. Faust, *Makromol. Chem.* **1965**, 85, 143; D. Braun, I. Löflund, *ibid.* **1962**, 53, 219.
- [23] G. Sanchez, G. Weill, R. Knoesel, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 131.
- [24] U. Stämpfli, Dissertation, Universität Bern, 1981.

Eingegangen am 10. Dezember 1998