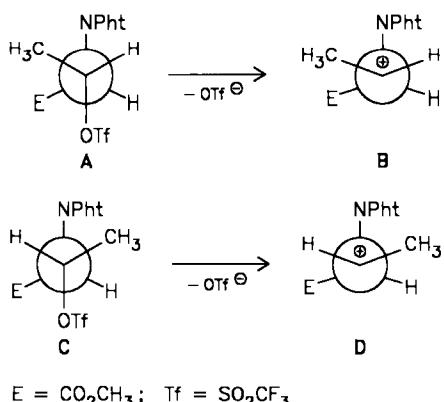


erklären wir mit den unterschiedlichen Konformationen der als Zwischenstufen der Alkylierung auftretenden Carbenium-Jonen **B** und **D**.



Benzol wird mit (*S*)- und (*R*)-1-Methyl-2-phthaloylaminoethyltriflat **3** unter teilweiser Retention, mit (*S*)-3-Tri-fluormethansulfonyloxy-buttersäure-methylester (*S*)-**4** dagegen unter vollständiger Racemisierung alkyliert. Daraus schließen wir, daß für den Dissoziations-Schritt der Threonin-Derivate **1a,b** die Konformation A, für den der Allothreonin-Derivate **1c,d** die Konformation C bevorzugt ist. In dem aus A gebildeten Carbenium-Ion **B** ist eine Rotation durch die beiden benachbarten größeren Substituenten (CH_3 , CO_2CH_3) erschwert, und das Aren kann – weil darüber hinaus das kationische Zentrum durch den *N*-Phthaloyl-Rest von oben abgeschirmt wird – nur von der Unterseite her mit **B** reagieren; dies erklärt die Retention bei den Reaktionen von **1a,b**. Für die kationische Zwischenstufe D dagegen ist keine oder nur eine geringe Rotationshinderung zu erwarten, was durch die Ergebnisse der Umsetzungen von **1c,d** bestätigt wird.

Ähnlich wie Benzol lassen sich auch Alkyl- und Alkoxybenzole mit den Triflaten 1 der Threoninester alkylieren. Phenylalanine und β -Methyl-phenylalanine wie 2 können auch aus Arenen, den *N*-geschützten Estern des Serins bzw. Threonins und Trifluormethansulfonsäureanhydrid im Eintopfverfahren (ohne Isolierung der Triflate vom Typ 1) synthetisiert werden. Trifluormethansulfonsäure lässt sich als Bariumsalz abscheiden und weitgehend zurückgewinnen.

Arbeitsvorschriften

2a: 1.58 g (4 mmol) *N*-Phthaloyl-*O*-(trifluormethansulfonyl)-(2S,3R)-threonin-methylester **1a** und 0.61 g (4 mmol) Trifluormethansulfinsäure werden in 8 mL Benzol 10 h bei 80°C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt und anschließend im Vakuum von überschüssigem Benzol befreit. Nach Zusatz von Wasser zum Rückstand wird das Gemisch mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nach Trocknen mit MgSO₄ eingeengt; der Rückstand wird über Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat 9:1 chromatographiert. Ausbeute 300 mg (24%) **2a**, Fp = 107°C (Petrolether), $[\alpha]_D^{20} = -139.1^\circ$ (*c* = 1, CHCl₃), und 10 mg (0.77%) **2c**, Öl, $[\alpha]_D^{20} = -120.5^\circ$ (*c* = 0.6, CHCl₃).

Eintopfverfahren: 0.53 g (2 mmol) *N*-Phthaloyl-(2*S*,3*R*)-threonin-methylester und 0.56 g (2 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden wie vorstehend beschrieben umgesetzt. Ausbeute 0.15 g (23%) **2a**, $[\alpha]_D^{20} = -138.3^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

Eingegangen am 6. Oktober,
veränderte Fassung am 17. November 1986 [Z 1947]

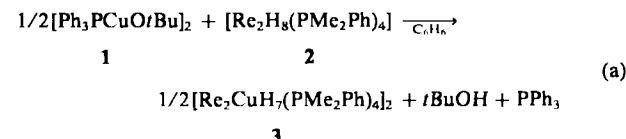
- [1] a) F. Effenberger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 151, zit. Lit.; b) B. L. Booth, R. N. Haszeldine, K. Laali, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1980, 2887.
 [2] a) C. C. Price, M. Lund, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 310; b) A. Streitwieser, Jr., P. J. Stang, *ibid.* 87 (1965) 4953.

- [3] a) T. Nakajima, S. Suga, T. Sugita, K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40 (1967) 2980; b) T. Nakajima, S. Masuda, S. Nakashima, T. Kondo, Y. Nakamoto, S. Suga, *ibid.* 52 (1979) 2377; c) O. Piccolo, F. Spreafico, G. Visentini, E. Valoti, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3945.
 - [4] M. Shinji, T. Nakajima, S. Suga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 1089.
 - [5] Y. Kataoka, Y. Seto, M. Yamamoto, T. Yamada, S. Kuwata, H. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 1081.
 - [6] Prof. Dr. John J. Stezowski danken wir für die Röntgen-Strukturanalyse.
 - [7] a) H. Arold, M. Eule, S. Reissmann, *Z. Chem.* 9 (1969) 447; b) G. I. Tsuchihashi, S. Mitamura, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 2167.

Heteronukleare Polyhydrido-Komplexe mit Floßstruktur – ein Vergleich von Synthesen mit Kupfer- und Goldalkoxiden**

Von Bruce R. Sutherland, Douglas M. Ho,
John C. Huffman und Kenneth G. Caulton*

Gegenwärtig herrscht großes Interesse an heteronuklearen Metallkomplexen, welche sowohl Übergangs- als auch Münzmetalle enthalten; besondere Beachtung finden dabei Verbindungen mit Hydrido-Liganden^[1, 2]. Normalerweise werden solche Verbindungen durch Umsetzung von ML_x^0 -Komplexen ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{L} = \text{PPh}_3, \text{CH}_3\text{CN}$) mit Metallhydriden hergestellt^[3-5]. Kürzlich berichteten wir über ein Beispiel für eine alternative Synthesemethode: Bei der Reaktion von $[\text{CuO}t\text{Bu}]_4$ mit $[\text{OsH}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ entsteht unter Eliminierung von $t\text{BuOH}$ der Cu_3Os_3 -Cluster $[\text{CuOsH}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]_3$ ^[6]. Wir haben nun die Reaktionen des zweikernigen Polyhydrids $[\text{Re}_2\text{H}_8(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ **2** mit den Cu- und Au-Komplexen $[\text{Ph}_3\text{PCuO}t\text{Bu}]_2$ **1** bzw. $[\text{Ph}_3\text{PAuO}t\text{Bu}]_6$ ^[7] vergleichend studiert.



Die Reaktion von $[\text{Ph}_3\text{PCuO}t\text{Bu}]_2$, 1^[8] mit dem Rheniumkomplex 2 läuft schon während des Mischvorgangs ab [Gl. (a)]^[9]. Als dunkelbraunes Produkt wird nach Entfernen des Solvens und der flüchtigen Beiproducte nahezu quantitativ der Re_4Cu_2 -Komplex 3 isoliert. Bei der Reaktion entsteht weder H_2 noch elementares Kupfer. Diese Befunde, das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und die Röntgen-Strukturanalyse an einem Kristall von 3^[11], der aus Toluol/Hexan isoliert wurde, sind strukturbeweisend. Der Tetradeca-hydrido-Komplex 3 ist bisher der hydridreichste, neutrale Cluster. Die sechs Metallatome bilden ein zentrosymmetrisches, nahezu planares Parallelogramm (Abb. 1); diese Anordnung erinnert an die Strukturen der Cluster 4 und 5.



Für die 14 Hydrido-Liganden in **3** existieren vier Bindungstypen: Sechs Hydrido-Liganden sind nur an Rhenium (zwei terminal, vier Re-Re-verbrückend) und acht sind so-

[*] Prof. Dr. K. G. Caulton, Dr. B. R. Sutherland, Dr. D. M. Ho,
Dr. J. C. Huffman
Department of Chemistry and Molecular Structure Center,
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation der USA (Grant No. 83-05281) und vom Canadian Natural Sciences and Engineering Council gefördert. Wir danken den Firmen Johnson Matthey, Inc. und Rhenium Alloys, Inc. für Chemikalienspenden sowie Scott Horn für technische Unterstützung.

wohl an Rhenium als auch an Kupfer gebunden (sechs Re-Cu-verbrückend, zwei Re₂Cu-überdachend). Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß der Cluster 3 auch in Lösung erhalten bleibt^[14]. Das ¹H-NMR-Spektrum von 3^[15] zeigt aufgrund der H-P-Kopplung ein Quintett. Dieser Befund belegt, daß H-Liganden, obwohl Scrambling-Prozesse ablaufen, niemals über die zentrale Cu-Cu-„Schwelle“ hinweg in die andere Re₂P₄-Einheit gelangen. Bei -80°C sind zwei breite Signale im Intensitätsverhältnis 3:4 vorhanden. Die Mobilität der H-Liganden ist also im Vergleich zu der in [Re₂H₈(PMe₂Ph)₄] 2, welches auch bei -80°C noch fluktuiertes Verhalten zeigt, stark eingeschränkt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von 3 enthält bei -80°C entsprechend der Nichtäquivalenz von Re1 und Re2 zwei Signale.

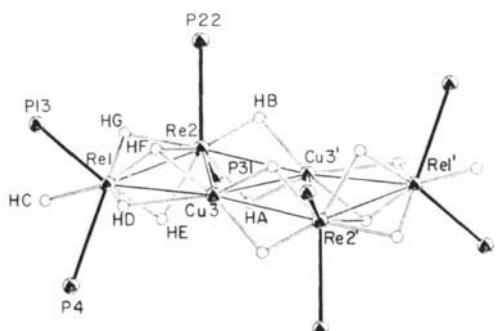
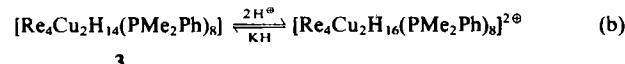
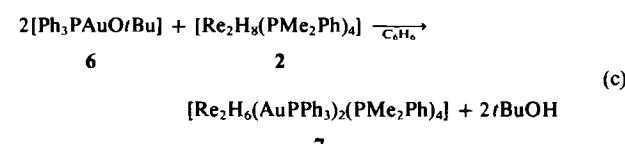


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung (ohne Methyl- und Phenylgruppen) der Struktur von 3 im Kristall. Die mit einem Strich gekennzeichneten Metallatome sowie alle nicht beschrifteten Atome sind mit den nicht gekennzeichneten bzw. den beschrifteten über ein Symmetriezentrum verknüpft. Ausgewählte Strukturparameter: Re1-Re2 2.5683(7), Re1-Cu3 2.6258(10), Re2-Cu3 2.6517(10), Cu3-Cu3' 2.5267(14) Å; die Re-H-Abstände liegen zwischen 1.31(8) und 1.81(8) Å, die Cu-H-Abstände zwischen 1.93(8) und 2.00(7) Å, Re2-Re1-Cu3 65.05(3), Re1-Re2-Cu3' 113.26(3), Re1-Cu3-Re2' 173.15(3), Re1-Cu3-Cu3' 115.57(4), Re2-Cu3'-Cu3 65.23(3)°.

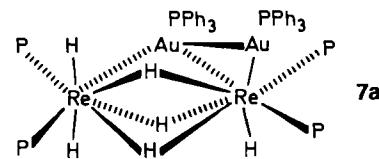
Die große stöchiometrische und strukturelle Ähnlichkeit zwischen 3 und [Re₄Cu₂H₁₆(PMe₂Ph)₈]²⁺, das auf einem völlig anderen Weg erhalten wurde^[3], wirft die Frage auf, ob beide Verbindungen ineinander überführt werden können [Gl. (b)]. Tatsächlich konnte gezeigt werden, daß es sich bei den Verbindungen um ein Brønsted-Säure-Base-Paar handelt. Dieser Befund bildet einen interessanten Kontrast zu der H₂-Eliminierung, die sich an die Protierung von Metallhydriden der frühen Übergangsmetalle oder der Hauptgruppenmetalle normalerweise anschließt.



Um den Einfluß des Münzmetalls auf diese Cluster-Kondensation herauszufinden, wurde auch die Reaktion von 2 mit [Ph₃PAuOrBu] 6 untersucht. Der Re₂-Komplex 2 reagiert bei Raumtemperatur schnell (<1 min) mit zwei Äquivalenten [Ph₃PAuOrBu] 6^[16] unter Bildung einer Mischung aus zwei schwarzen Isomeren, die nach spektroskopischen Untersuchungen die Zusammensetzung 7 haben [Gl. (c)].



Die beiden Isomere können aufgrund ihres unterschiedlichen Lösungsverhaltens in Benzol getrennt werden^[17]. Im Hauptisomer 7a sind, wie das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt^[18a], die beiden AuPPPh₃-Gruppen und die beiden Rheniumzentren bei Raumtemperatur nicht äquivalent (es werden zwei PMe₂Ph-Phosphorresonanzen beobachtet). Dieser Befund in Kombination mit der Beobachtung dreier Hydridresonanzen im ¹H-NMR-Spektrum legt die in Schema 1 gezeigte Struktur nahe, in der AuPPPh₃ einen terminalen und einen verbrückenden Hydrido-Liganden in der Re₂H₈P₄-Struktur ersetzt. Der Vergleich mit analogen Komplexen^[1,2] spricht für das Vorliegen einer Au–Au-Bindung in 7a.



Schema 1. Postulierte Struktur von 7a. P = PMe₂Ph.

Die spektroskopischen Daten des Isomers 7b^[18b] legen eine symmetrische Struktur nahe (die beiden AuPPPh₃-Einheiten sind äquivalent). Diese Vermutung wurde durch die Röntgen-Strukturanalyse eines aus Tetrahydrofuran (THF)/Ether erhaltenen Kristalls bestätigt^[19]. Die Struktur von 7b zeichnet sich durch eine zentrosymmetrische, planare, rautenförmige Anordnung der vier Metallatome aus (Abb. 2); die Au-Ato me verbrücken die beiden Re-Atome symmetrisch. Überraschenderweise hat dieses Isomer *keine* benachbarten Goldzentren. Insgesamt erinnert die Struktur von 7b stark an die der Ausgangsverbindung [Re₂H₈(PMe₂Ph)₄] 2^[20], wenn man berücksichtigt, daß zwei *trans*-ständige Hydrido-Liganden durch AuPPPh₃-Einheiten ersetzt sind. Die sechs H-Liganden sind nur an Rheniumatome gebunden; den Cu-H-Wechselwirkungen in 3 analoge Au-H-Wechselwirkungen treten nicht auf.

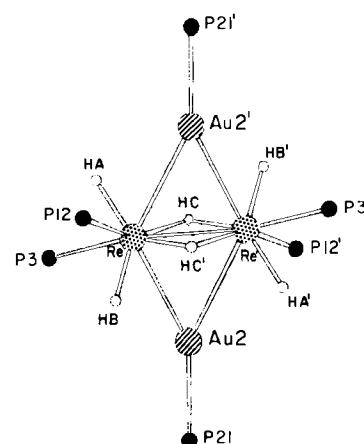


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung (ohne Methyl- und Phenylgruppen) der Struktur von 7b im Kristall. Die mit einem Strich gekennzeichneten Atome sind mit den entsprechenden nicht gekennzeichneten Atomen über ein Symmetriezentrum verknüpft. Ausgewählte Strukturparameter: Au-Re 2.7625(9), Au-Au' 2.7725(10), Re-Re' 2.5644(10), Au-P 2.270(2), Re-P3 2.343(2), Re-P12 2.334(2), Re-HA 1.52(6), Re-HB 1.51(7), Re-HC 1.56(8), Re'-HC 1.90(8) Å; P3-Re-P12 99.40(7), Re-Au-Re' 55.20(2), Au-Re-Au' 124.80(2)°.

Sowohl 7a als auch 7b zeichnen sich – anders als 2 und 3 – dadurch aus, daß die Hydrido-Liganden bei 25°C nicht fluktuierten. Vermutlich verhindert die H/AuPPPh₃-

Austausch das H-Scrambling. Für den statischen Charakter der Goldzentren spricht, daß die beiden Isomere **7a** und **7b** in Lösung selbst bei längerem Erhitzen (90°C, 24 h) nicht ineinander überführt werden können. Verbindung **7a** ist das erste Beispiel eines Gold/Übergangsmetall-Komplexes mit AuPPh_3 -Gruppen, die bei 25°C starr sind.

Wir konnten also erneut demonstrieren, daß sich die Alkohol-Eliminierung zur Herstellung heteronuklearer Metallcluster eignet. Darüber hinaus zeigte sich, daß Gold Phosphanliganden hartnäckig festhält, so daß Phosphogold-Fragmente als Capping-Gruppen in Cluster-Aufbaureaktionen fungieren können. Kupfer hat hingegen die Eigenschaft einer verknüpfenden Gruppe und initiiert damit den Aufbau größerer Cluster. Dies erklärt auch die überraschend unterschiedlichen Stöchiometrien der Reaktionen von $[\text{Ph}_3\text{PCuO}t\text{Bu}]_2$ **1** und $[\text{Ph}_3\text{PAuO}t\text{Bu}]$ **6** mit $[\text{Re}_2\text{H}_8(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ **2**. Wichtigste Ursache für diese Unterschiede ist offensichtlich die Tatsache, daß Cu-H- und vielleicht auch Cu-Cu-Wechselwirkungen energetisch günstig sind. Man beachte, daß Kupfer im Komplex $[\text{Re}_4\text{Cu}_2\text{H}_{14}(\text{PMe}_2\text{Ph})_8]$ **3** von vier Hydrido-Liganden umgeben ist.

Eingegangen am 7. Oktober,
veränderte Fassung am 26. November 1986 [Z 1949]

- [1] P. Braunstein, J. Rose, *Gold Bull.* 18 (1985) 17.
- [2] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Progr. Inorg. Chem.* 32 (1984) 237.
- [3] L. F. Rhodes, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1759, zit. Lit.
- [4] F. Bachetti, J. Ott, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1760.
- [5] B. D. Alexander, B. J. Johnson, S. M. Johnson, A. L. Casalino, L. H. Pignolet, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4409, zit. Lit.
- [6] T. H. Lemmen, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Angew. Chem.* 98 (1986) 267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 262.
- [7] B. R. Sutherland, K. R. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [8] G. V. Goeden, J. C. Huffman, K. G. Caulton, unveröffentlicht.
- [9] Das freigesetzte PPh_3 reagiert langsam mit **2** unter Bildung von H_2 und $[\text{Re}_2\text{H}_8(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\text{PPh}_3)]$ [10]. Es ist daher einfacher, **3** als Produkt der Reaktion von **2** und $1/4[\text{CuO}t\text{Bu}]_4$ in Benzol zu isolieren, obwohl diese Reaktion um eine Größenordnung langsamer abläuft als die nach Gleichung (a). Die Umsetzung von **2** mit $[\text{CuO}t\text{Bu}]_4$ (Verhältnis $\text{Re}:\text{Cu}=2:1$) im 20-mmol-Maßstab (in wenig Benzol) ist nach 48 h beendet ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle); nach Entfernen des Solvens beträgt die Ausbeute an **3** 90%.
- [10] M. A. Green, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 695.
- [11] Kristallographische Daten von **3** (-158°C): $a=12.791(3)$, $b=13.904(3)$, $c=11.676(2)$ Å, $\alpha=105.04(1)$, $\beta=93.97(1)$, $\gamma=63.39(1)$ °; $Z=1$; Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. $R(F)=0.0248$ für 7496 absorptionskorrigierte Reflexe mit $F>3\sigma(F)$. Nicht-H-Atome wurden anisotrop, alle H-Atome isotrop verfeinert [21].
- [12] L. F. Rhodes, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5137.
- [13] V. Riera, M. A. Ruiz, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1505.
- [14] Das Molekulargewicht von **3** wurde isopiestiche in Toluol bestimmt: > 1800 (ber. 1991).
- [15] a) $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, 21°C, C_6D_6): $\delta=-6.95$ (quint., $J(\text{P}-\text{H})=8.5$ Hz); (-80°C, C_7D_6): $\delta=-6.3$ (br., 8 H), -7.2 (br., 6 H); b) $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (40.5 MHz, 30°C, C_6D_6): $\delta=-9.6$ (s); (-80°C, C_7D_6): $\delta=-6.9$ (s, 2 P), -9.0 (s, 2 P).
- [16] Die Reaktion von **2** mit äquimolaren Mengen **6** ergibt nur 50% **7**; unumgesetztes **2** wird zurückgewonnen.
- [17] Die Umsetzung von **2** mit **6** ($\text{Au:Re-Verhältnis}=1:1$) im 0.2-mmol-Maßstab (in wenig Benzol) ist in weniger als 1 min beendet ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle). Dabei entsteht eine Mischung aus **7a** und **7b**, aus der in ca. 15 h **7a** ausfällt. Filtration und Entfernen des Solvens vom Filtrat ergibt reines **7b**.
- [18] a) Hauptisomer **7a**: $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, 21°C, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta=-3.63$ (s, br., 1 H), -5.04 (td, $J(\text{H}-\text{PRe})=34.6$ Hz, $J(\text{H}-\text{PAu})=14.5$ Hz, $J(\text{H}-\text{PAu}2)=14.8$ Hz, 2 H), -6.41 (s, br., 3 H). $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (40.5 MHz, 30°C, THF): $\delta=75.2$ (s, br., 1 $[\text{P}(\text{AuP})]$), 70.9 (s, br., 1 $[\text{P}(\text{AuP})]$), -9.4 (s, 2 P, $[\text{P}(\text{ReP}_2)]$), -9.6 (s, 2 P, $[\text{P}(\text{ReP}_2)]$); b) **7b**: $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, 21°C, C_6D_6): $\delta=-4.58$ (t, $J(\text{PRe}-\text{H})=33.9$ Hz, 4 H), -5.2 (s, br., 2 H).

$^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (40.5 MHz, 30°C, C_6D_6): $\delta=72.5$ (s, br., 2 P, $[\text{AuP}]$), -10.4 (s, 4 P, $[\text{Re}_2\text{P}_4]$).

- [19] Kristallographische Daten von **7b** (-160°C): $a=13.366(5)$, $b=14.832(6)$, $c=17.225(7)$ Å, $\beta=107.18(2)$ °; $Z=2$; Raumgruppe $P2_1/n$. $R(F)=0.0270$ für 3872 absorptionskorrigierte Reflexe mit $F>3\sigma(F)$. Nicht-H-Atome wurden anisotrop, alle H-Atome bis auf die brückenbildenden Hydrido-Liganden wurden isotrop verfeinert. Letztere (HC) ließen sich nicht befriedigend verfeinern, sind aber dennoch als Koordinaten eines Peaks in der letzten „Differenz-Fourier-Map“ angegeben [21].
- [20] R. Bau, W. F. Carroll, R. G. Teller, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3872.
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

Das Copolymer aus 2,6-Pyridindimethanithiol und 1,4-Benzoldimethanithiol**

Von *Giovanni Modica, Silvia Maffi, Enzo Montoneri*, Luigi Giuffré und Antonio Grassi*

Aromatische Polymere mit Schwefel in der Hauptkette (z. B. Polyarylsulfide, $-\text{C}_6\text{H}_2\text{X}_2\text{S}-$, X = H oder Me) sind im Handel^[1] als unvernetzte, schmelzbare und sehr beständige Materialien erhältlich, die bei Raumtemperatur und mäßigen Temperaturen unlöslich sind. Polymere dieser Art mit Pyridinringen als Teil der Hauptkette waren bisher nicht bekannt. Solche Polypyridindiylsulfide wären jedoch eine wünschenswerte Alternative zu den vernetzten, unlöslichen, unschmelzbaren Polyvinylpyridinen^[2], die sich nicht zu technisch brauchbaren Produkten verarbeiten lassen (z. B. Membranfolien oder Filmen). Thermische Stabilität und Anionenaustauschervermögen der Polyvinylpyridine werden technisch in Verbundwerkstoffen genutzt^[3].

Um Polymere herzustellen, die die nucleophilen Pyridineinheiten enthalten und zugleich unlöslich, schmelzbar und bearbeitbar sind (z. B. zu trägerfreien Filmen), haben wir Bis(chlormethyl)arene mit Natriumsulfid umgesetzt^[4]. Die Monomere reagieren bei mäßiger Temperatur (78°C) mit hohen Umsätzen ($\geq 89\%$ (mol/mol)). Selektivität und Molekulargewicht hängen stark von den Monomeren ab. 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin **1**^[5] und 1,4-Bis(chlormethyl)benzol **2** ergeben mit Natriumsulfid das Copolymer **3** in hohen Ausbeuten (100 $1^*/1=88.8$ und 100 $2^*/2=99.8$; **1** und **2** bedeuten mol eingesetztes Monomer, **1*** und **2*** bedeuten mol Monomer als Bestandteil der Reptiereinheit des Copolymers **3**). Das Copolymer **3** ist in allen üblichen Solventien unlöslich, verliert bis 200°C nicht nennenswert an Gewicht, schmilzt bei 177°C und lässt sich zu einem trägerfreien Film extrudieren.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling oder Film) wurde durch Erhitzen nicht verändert: Die intensivsten Banden treten bei 1580, 1540 und 1455 cm⁻¹ (Streckschwingungen von 2,6-disubstituiertem Pyridin) sowie bei 1510 und 1420 cm⁻¹ auf (Streckschwingungen von 1,4-disubstituiertem Benzol). Das Röntgen-Pulverdiagramm zeigt sechs sehr breite Banden im 2θ-Bereich 16 bis 30 (zentriert bei 20.87, 17.79, 23.29, 16.58, 27 und 19, nach abnehmender Intensität geordnet).

[*] Dr. E. Montoneri, Dr. G. Modica, Dr. S. Maffi, L. Giuffré
Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica G. Natta
Politecnico di Milano
Piazza L. da Vinci 32, I-20133 Milano (Italien)

Dr. A. Grassi
Cattedra di Chimica Generale, Facoltà di Farmacia
Dipartimento di Scienze Cistiche
Università di Catania

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Pubblica Istruzione (art. 65, DPR 382/80 (40%), 1983) gefördert.