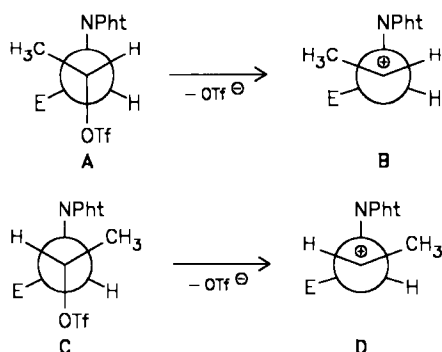


erklären wir mit den unterschiedlichen Konformationen der als Zwischenstufen der Alkylierung auftretenden Carbenium-Ionen **B** und **D**.



E = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; Tf = SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

Benzol wird mit (*S*)- und (*R*)-1-Methyl-2-phthaloylaminoethyltriflat **3** unter teilweiser Retention, mit (*S*)-3-Trifluormethansulfonyloxy-buttersäure-methylester (*S*)-**4** dagegen unter vollständiger Racemisierung alkyliert. Daraus schließen wir, daß für den Dissoziationsschritt 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<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 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  $\beta$ -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)-(2*S*,3*R*)-threonin-methylester **1a** und 0.61 g (4 mmol) Trifluormethansulfonsäure 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 MgSO<sub>4</sub> eingengt; der Rückstand wird über Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat 9:1 chromatographiert. Ausbeute 300 mg (24%) **2a**, Fp = 107°C (Petrolether), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> – 139.1° (c = 1, CHCl<sub>3</sub>), und 10 mg (0.77%) **2c**, Öl, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> – 120.5° (c = 0.6, CHCl<sub>3</sub>).

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**, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> – 138.3° (c = 1, CHCl<sub>3</sub>).

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. 1* 1980, 2887.

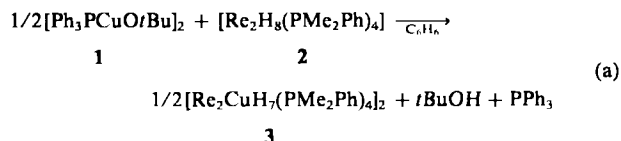
[2] a) C. C. Price, M. Lund, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 310; b) A. Streitwieser, Jr., P. J. Stang, *ibid.* 87 (1965) 4953.

- [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. Visentin, 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.

## Heteronucleare 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 heteronuclearen Metallkomplexen, welche sowohl Übergangs- als auch Münzmetalle enthalten; besondere Beachtung finden dabei Verbindungen mit Hydrido-Liganden<sup>[1,2]</sup>. Normalerweise werden solche Verbindungen durch Umsetzung von M<sub>L</sub><sup>+</sup>-Komplexen (M = Cu, Ag, Au; L = PPh<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN) mit Metallhydriden hergestellt<sup>[3–5]</sup>. Kürzlich berichteten wir über ein Beispiel für eine alternative Synthesemethode: Bei der Reaktion von [CuOtBu]<sub>4</sub> mit [OsH<sub>4</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] entsteht unter Eliminierung von *t*BuOH der Cu<sub>3</sub>Os<sub>3</sub>-Cluster [CuOsH<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sub>3</sub><sup>[6]</sup>. Wir haben nun die Reaktionen des zweikernigen Polyhydrids [Re<sub>2</sub>H<sub>8</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>] **2** mit den Cu- und Au-Komplexen [Ph<sub>3</sub>PCuOtBu]<sub>2</sub> **1** bzw. [Ph<sub>3</sub>PAuOtBu] **6**<sup>[7]</sup> vergleichend studiert.



Die Reaktion von [Ph<sub>3</sub>PCuOtBu]<sub>2</sub> **1**<sup>[8]</sup> mit dem Rheniumkomplex **2** läuft schon während des Mischvorgangs ab [Gl. (a)]<sup>[9]</sup>. Als dunkelbraunes Produkt wird nach Entfernen des Solvens und der flüchtigen Beiprodukte nahezu quantitativ der Re<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>-Komplex **3** isoliert. Bei der Reaktion entsteht weder H<sub>2</sub> noch elementares Kupfer. Diese Befunde, das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und die Röntgen-Strukturanalyse an einem Kristall von **3**<sup>[11]</sup>, der aus Toluol/Hexan isoliert wurde, sind strukturbeweisend. Der Tetradehydrido-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**.

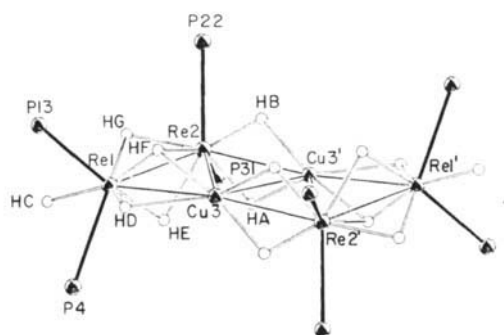


Für die 14 Hydrido-Liganden in **3** existieren vier Bindungstypen: Sechs Hydrido-Liganden sind nur an Rhenium (zwei terminal, vier Re-Re-verbrückend) und acht sind so-

\* 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 Re<sub>2</sub>Cu-überdachend). Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß der Cluster **3** auch in Lösung erhalten bleibt<sup>[14]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3**<sup>[15]</sup> 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 Re<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-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 [Re<sub>2</sub>H<sub>8</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>] **2**, welches auch bei –80°C noch fluktuierendes Verhalten zeigt, stark eingeschränkt. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **3** enthält bei –80°C entsprechend der Nichtäquivalenz von Re1 und Re2 zwei Signale.



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<sub>3</sub>-Gruppen, die bei 25°C Starr sind.

Wir konnten also erneut demonstrieren, daß sich die Alkohol-Eliminierung zur Herstellung heteronuclearer Metallcluster eignet. Darüber hinaus zeigte sich, daß Gold Phosphanliganden hartnäckig festhält, so daß Phosphan-gold-Fragmente als Capping-Gruppen in Cluster-Aufbau-reaktionen 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 [Ph<sub>3</sub>PCuO<sub>2</sub>Bu]<sub>2</sub> **1** und [Ph<sub>3</sub>PAuO<sub>2</sub>Bu] **6** mit [Re<sub>2</sub>H<sub>8</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>] **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 [Re<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>H<sub>14</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>8</sub>] **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. Bachechi, J. Ott, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1760.
- [5] B. D. Alexander, B. J. Johnson, S. M. Johnson, A. L. Casalnuovo, 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<sub>3</sub> reagiert langsam mit **2** unter Bildung von H<sub>2</sub> und [Re<sub>2</sub>H<sub>8</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)] **10**. Es ist daher einfacher, **3** als Produkt der Reaktion von **2** und 1/4[CuO<sub>2</sub>Bu]<sub>4</sub> in Benzol zu isolieren, obwohl diese Reaktion um eine Größenordnung langsamer abläuft als die nach Gleichung (a). Die Umsetzung von **2** mit [CuO<sub>2</sub>Bu]<sub>4</sub> (Verhältnis Re:Cu = 2:1) im 20-mmol-Maßstab (in wenig Benzol) ist nach 48 h beendet (<sup>1</sup>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, *α* = 105.04(1), *β* = 93.97(1), *γ* = 63.39(1)°; *Z* = 1; Raumgruppe *P*1̄. *R*(*F*) = 0.0248 für 7496 absorptionskorrigierte Reflexe mit *F* > 3σ(*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 isopiestic in Toluol bestimmt: > 1800 (ber. 1991).
- [15] a) <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, 21°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –6.95 (quint., *J*(P–H) = 8.5 Hz); (–80°C, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = –6.3 (br., 8 H), –7.2 (br., 6 H); b) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (40.5 MHz, 30°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –9.6 (s); (–80°C, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>): δ = –6.9 (s, 2P), –9.0 (s, 2P).
- [16] Die Reaktion von **2** mit äquimolaren Mengen **6** ergibt nur 50% **7**; unumgesetztes **2** wird zurückgewonnen.
- [17] Die Umsetzung von **2** mit **6** (Au:Re-Verhältnis = 1:1) im 0.2-mmol-Maßstab (in wenig Benzol) ist in weniger als 1 min beendet (<sup>1</sup>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**: <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, 21°C, [D<sub>6</sub>]THF): δ = –3.63 (s, br., 1 H), –5.04 (tdd, *J*(H–PRE) = 34.6 Hz, *J*(H–PAu1) = 14.5 Hz, *J*(H–PAu2) = 14.8 Hz, 2 H), –6.41 (s, br., 3 H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (40.5 MHz, 30°C, THF): δ = 75.2 (s, br., 1 P[AuP]), 70.9 (s, br., 1 P[AuP]), –9.4 (s, 2P, [ReP<sub>2</sub>]), –9.6 (s, 2P, [ReP<sub>2</sub>]); b) **7b**: <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, 21°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –4.58 (t, *J*(PRE–H) = 33.9 Hz, 4 H), –5.2 (s, br., 2 H).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (40.5 MHz, 30°C, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 72.5 (s, br., 2 P, [AuP]), –10.4 (s, 4 P, [Re<sub>2</sub>P<sub>4</sub>]).

- [19] Kristallographische Daten von **7b** (–160°C): *a* = 13.366(5), *b* = 14.832(6), *c* = 17.225(7) Å, *β* = 107.18(2)°; *Z* = 2; Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*. *R*(*F*) = 0.0270 für 3872 absorptionskorrigierte Reflexe mit *F* > 3σ(*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-Pyridindimethanthiol und 1,4-Benzoldimethanthiol\*\*

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

Aromatische Polymere mit Schwefel in der Hauptkette (z. B. Polyarylsulfide, [–C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>X<sub>2</sub>S–]<sub>n</sub>, X = H oder Me) sind im Handel<sup>[1]</sup> 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 Polypyridindiyldisulfide wären jedoch eine wünschenswerte Alternative zu den vernetzten, unlöslichen, unschmelzbaren Polyvinylpyridinen<sup>[2]</sup>, 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<sup>[3]</sup>.

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<sup>[4]</sup>. Die Monomere reagieren bei mäßiger Temperatur (78°C) mit hohen Umsätzen (≥ 89% (mol/mol)). Selektivität und Molekulargewicht hängen stark von den Monomeren ab. 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin **1**<sup>[5]</sup> 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 Repeatingeinheit des Copolymers **3**). Das Copolymer **3** ist in allen üblichen Solventen 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<sup>–1</sup> (Streckschwingungen von 2,6-disubstituiertem Pyridin) sowie bei 1510 und 1420 cm<sup>–1</sup> 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. Giuffrè  
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 Camiche  
Università di Catania

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