

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 AuPPh₃-Gruppen, die bei 25°C starrr 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 [Ph₃PCuO₂Bu]₂ **1** und [Ph₃PAuO₂Bu] **6** mit [Re₂H₈(PMe₂Ph)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 [Re₂Cu₂H₁₄(PMe₂Ph)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. 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 PPh₃ reagiert langsam mit **2** unter Bildung von H₂ und [Re₂H₈(PMe₂Ph)₄(PPh₃)] **10**. Es ist daher einfacher, **3** als Produkt der Reaktion von **2** und 1/4[CuO₂Bu]₄ in Benzol zu isolieren, obwohl diese Reaktion um eine Größenordnung langsamer abläuft als die nach Gleichung (a). Die Umsetzung von **2** mit [CuO₂Bu]₄ (Verhältnis Re:Cu = 2:1) im 20-mmol-Maßstab (in wenig Benzol) ist nach 48 h beendet (¹H-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 $\bar{1}$. *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) ¹H-NMR (360 MHz, 21°C, C₆D₆): δ = −6.95 (quint., *J*(P–H) = 8.5 Hz); (−80°C, C₇D₈): δ = −6.3 (br., 8H), −7.2 (br., 6H); b) ³¹P{¹H}-NMR (40.5 MHz, 30°C, C₆D₆): δ = −9.6 (s); (−80°C, C₇H₈): 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 (¹H-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**: ¹H-NMR (360 MHz, 21°C, [D₆]THF): δ = −3.63 (s, br., 1H), −5.04 (tdd, *J*(H–PRE) = 34.6 Hz, *J*(H–PAu1) = 14.5 Hz, *J*(H–PAu2) = 14.8 Hz, 2H), −6.41 (s, br., 3H). ³¹P{¹H}-NMR (40.5 MHz, 30°C, THF): δ = 75.2 (s, br., 1P[AuP]), 70.9 (s, br., 1P[AuP]), −9.4 (s, 2P, [ReP₂]), −9.6 (s, 2P, [ReP₂]); b) **7b**: ¹H-NMR (360 MHz, 21°C, C₆D₆): δ = −4.58 (t, *J*(PRE–H) = 33.9 Hz, 4H), −5.2 (s, br., 2H).

³¹P{¹H}-NMR (40.5 MHz, 30°C, C₆H₆): δ = 72.5 (s, br., 2P, [AuP]), −10.4 (s, 4P, [Re₂P₄]).

- [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 P2₁/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, $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{X}_2\text{S)}_n$, 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 Polypyridindiyldisulfide 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].

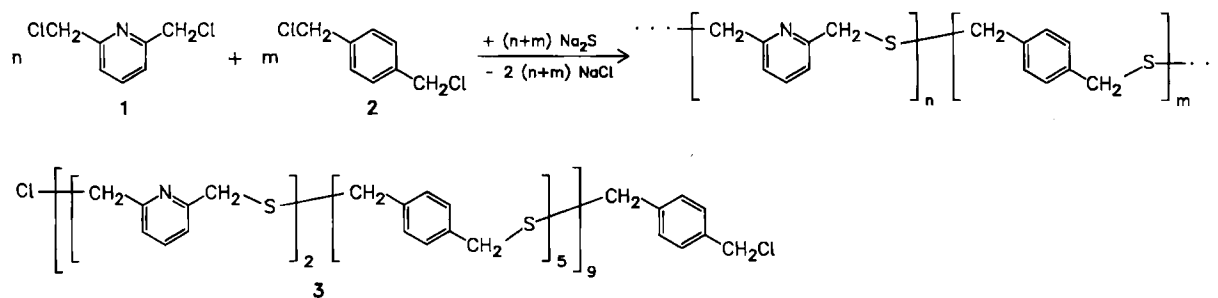
Um Polymere herzustellen, die die nucleophilen Pyridineinheiten enthalten und zugleich unlöslich, schmelzbar und bearbeitbar sind (z. B. zu trägerfreien Filmen), haben wir Bis(chlormethyl)arene mit Natriumsulfid umgesetzt^[4]. Die Monomere reagieren bei mäßiger Temperatur (78°C) mit hohen Umsätzen (≥ 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 Repeaterinheit 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^{−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. 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.



Die Entstehung des Copolymers 3 ist überraschend, da eine analoge Eliminierungsreaktion zwischen dem Natriumsalz von 1,4-Benzoldimethanthiol und 2,5-Bis(brommethyl)pyridin in Ethanol^[6] zu den in Chloroform löslichen Phanen 4 führte.

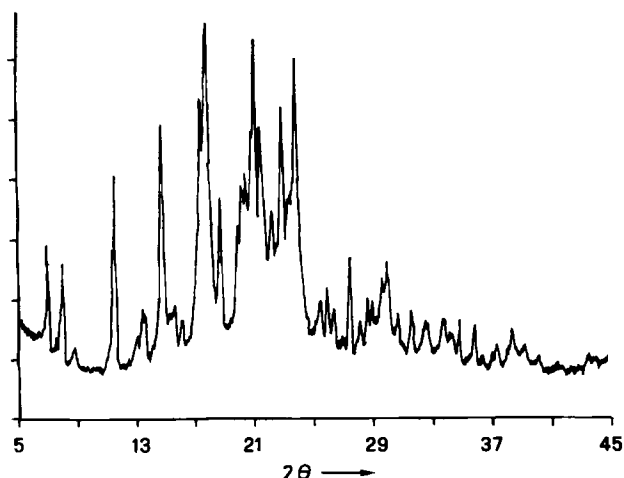
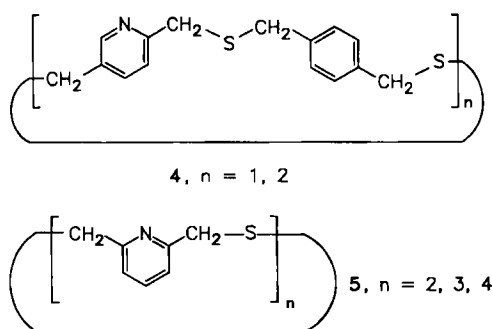


Abb. 1. Röntgen-Pulverdiagramm von Poly(2,6-pyridindimethylenethiophen) 5.

Im Gegensatz zur Synthese von 3, aber in Einklang mit der Synthese von 4, reagiert 1 mit Na₂S in Abwesenheit von 2 nicht zu einem Polymer. Die scharfen Banden im Röntgen-Pulverdiagramm des Produkts (Abb. 1) weisen auf hohe Kristallinität hin, wie sie bei niedermolekularen Produkten gefunden wird^[7]. Die Zusammensetzung entspricht der Formel CH₂–Pyridindiy–CH₂–S, nachdem ein Wassergehalt von 2% berücksichtigt worden war



(Nachweis durch Thermogravimetrie bis 120°C); die Abwesenheit von Chlor (anders als beim Copolymer 3) kann nur durch eine cyclische Struktur 5 gedeutet werden. Die höchste Masse im Massenspektrum – *m/z* 548 – entspricht *n*=4; Peaks mit Cl traten nicht auf. Die Maxima bei 411 und 274 können als Fragmente des Tetramers 5 oder – ge-

maß den NMR-Daten – als Hinweis auf andere Oligomere (Trimer und Dimer) im Produkt verstanden werden. Das Produkt schmilzt in der Tat in einem breiten Temperaturbereich (128–180°C); die Wärmekapazitätskalorimetrie ergab eine Reihe endothermer, breiter und schlecht aufgelöster Banden mit Maxima bei 124.5, 157 und 173°C, aber keinen Gewichtsverlust^[8]. Anders als das Copolymer 3 ist das niedermolekulare Produkt 5 in Chloroform löslich. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS int.) zeigt ein kompliziertes Multipllett der aromatischen Protonen bei δ=6.96–7.56 (3 H) und drei Hauptsignale bei δ=3.97, 3.79 und 3.74 (1.76, 1.56 bzw. 0.68 H). Die gleichen Resonanzen wurden für die CH₂-Protonen der CH₂–Pyridindiy–CH₂–S-Einheit in 4 mitgeteilt^[6]: 3.70 für 4, *n*=1 und 3.94 für 4, *n*=2^[9].

Die Möglichkeit, hochmolekulare Polymere aus Bis(chlormethyl)arenen und Natriumsulfid herzustellen, hängt nach diesen Befunden stark von den Monomeren ab. Anscheinend läßt sich die Oligomerisation von disubstituiertem Pyridin unterdrücken, und die Bildung hochmolekularer Polymere mit Pyridinringen in der Hauptkette kann durch Umsetzung des Pyridinderivats mit *p*-disubstituiertem Benzol im Überschuß erzwingen werden.

Eingegangen am 20. Oktober,
veränderte Fassung am 24. November 1986 [Z 1956]

- [1] W. H. Hill, Jr., D. G. Brady in *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 18, Wiley, New York 1982, S. 793; A. B. Port, R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.* 24 (1979) 1145.
- [2] S. Tazuke, S. Okamura in F. H. Mark, N. G. Gaylord (Hrsg.): *Encyclopedia of Polymer Technology*, Vol. 14, Interscience, New York 1971, S. 637.
- [3] G. Modica, L. Giuffrè, E. Montoneri, H. Wendt, H. Hofmann, *Polymer* 25 (1984) 1513; R. A. Wallace, N. V. Vijayaraghavan, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 674.
- [4] **Arbeitsvorschrift für 3 und 5:** Na₂S·9H₂O (Fluka, 10% Überschuß), 0.12 g AcONa·3H₂O (C. Erba), 250 mL EtOH und 145 mL Toluol werden durch azeotrope Destillation bei ca. 73°C von Wasser befreit. Wenn die Temperatur auf 78°C steigt, werden 8 g 1 (aus 2,6-Pyridindimethanol von Ega-Chemie hergestellt) oder 4 g 1 und 9 g 2 (Fluka) zugesetzt. Die Lösung wird 16 h unter N₂ erhitzt; nach 90 min bildet sich ein Niederschlag. 5 (aus 1) wird abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und ca. 12 h im Vakuum getrocknet; Ausbeute 5.65 g. 3 (aus 1 und 2) wird wie oben behandelt, jedoch mit heißem Wasser, Toluol, Aceton und mit heißem Chloroform gewaschen; Ausbeute 9.5 g.
- [5] W. Baker, K. M. Buggle, J. F. M. McOhmie, D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.* 1968, 3594.
- [6] J. Bruhin, W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1215.
- [7] In 3 sind keine niedermolekularen Verbindungen enthalten, wie das Fehlen von deren charakteristischer Röntgenbeugung – besonders im Kleinkwinkelsbereich (7° < 2θ < 15°) – zeigt: Er ist völlig bandenfrei.
- [8] Zwischen 210 und 350°C trat ein Gewichtsverlust von 34% auf.
- [9] Analog werden die drei Signale der Methylenprotonen vorläufig dem Di-, Tri- bzw. Tetramer 5, *n*=2, 3 bzw. 4, zugeordnet. Die zunehmende Abschirmung dieser Protonen mit steigender Ringgröße könnte durch eine entsprechende Abnahme der sterischen Hinderung erklärt werden, die eine intramolekulare Abschirmung der CH₂-Gruppe wahrscheinlich macht: Wie sich an Molekülmodellen zeigen läßt, können die CH₂-Gruppen wegen der erhöhten Flexibilität in den Abschirmungsbereich des Pyridinrings gelangen.