

Abb. 3. Effektiver Spin pro Molekül 4 bei einer Feldstärke von 10 000 Gauß.

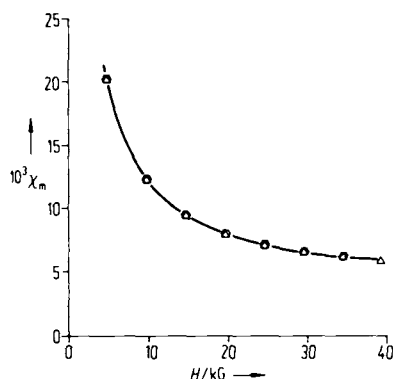


Abb. 4. Feldstärkenabhängigkeit der Molsuszeptibilität von 4 bei 270 K. Suszeptibilität bei steigender Feldstärke (Δ) und fallender Feldstärke (\circ) bestimmt.

$\text{O}^{\oplus}\text{-NR}=\text{CR}'\text{-NR}''\text{-O}^{\oplus}$ -Radikalen bekannt^[13], noch 71 % der Anfangsmolsuszeptibilität gemessen. Dagegen werden ferromagnetische Teilchen im Bleidioxid von HCl-Dampf schnell reduziert und zeigen nach drei Stunden keine merkliche Suszeptibilität mehr. Die hohe Restsuszeptibilität bei der Behandlung von 4 mit HCl deutet also darauf hin, daß die hohe Suszeptibilität tatsächlich eine Eigenschaft von 4 ist.

Bei der Elementaranalyse von 4 wurde keine Asche nachgewiesen. Die Molmassenbestimmung mit einem Dampfdruck-Osmometer lieferte einen Wert von $559.02 \text{ g mol}^{-1}$ (ber. $543.64 \text{ g mol}^{-1}$). Aus dem Massenspektrum folgt eine Molmasse von $543.2921 \text{ g mol}^{-1}$. Das Hydroxylamin 3 kann auch mit diamagnetischem Natriumperiodat oxidiert werden; das auf diesem Weg gewonnene Triradikal 4 hat ebenfalls eine hohe Suszeptibilität, die über dem für eine paramagnetische Substanz berechneten Wert liegt.

4 scheint ähnliche magnetische Eigenschaften wie einige niedrig symmetrische oder nichtkristalline anorganische Verbindungen, z. B. FeF_3 , aufzuweisen. Die ungewöhnlichen Eigenschaften dieser anorganischen Verbindungen wurden durch die antiferromagnetische Wechselwirkung im Gitter und die ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Gittern qualitativ erklärt^[14]. Diese Erklärung auf 4 angewendet würde bedeuten, daß in 4 eine intramolekulare antiferromagnetische und eine intermolekulare ferromagnetische Wechselwirkung vorhanden sind.

Eine quantitative Erklärung der Molsuszeptibilität von 4 könnte über die intermolekulare ferromagnetische Spin-Polarisation senkrecht zur Benzol-Ebene und eine schwache intramolekulare antiferromagnetische Wechselwirkung möglich sein. Untersuchungen dazu sind im Gange.

Die magnetische Suszeptibilität von 4 bei Raumtemperatur variiert von 16 bis $57 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ je nach der Vorbehandlung, während der berechnete Wert $3.75 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ ist. Dies kann die obige Vermutung stützen.

Experimentelles

1: 1,3,5-Benzoltricarbonsäure wird zu 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid umgesetzt. Anschließend hydriert man mit Pd/BaSO_4 als Katalysator zu 1, siehe [5].

2: 2-Nitropropan wird zu 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan gekuppelt, das weiter durch $\text{Zn/NH}_4\text{Cl}$ zu 2 reduziert wird, siehe [6].

3: In 150 mL Benzol werden 0.50 g (3.08 mmol) 1 und 1.40 g (9.44 mmol) 2 gegeben. Die Mischung wird stark gerührt und unter N_2 -Einleitung erhitzt. Das entstandene Wasser wird entfernt. 3 fällt beim Abkühlen langsam aus. Das Rohprodukt wird abfiltriert und läßt sich nach dem Trocknen zur Weiterreaktion einsetzen. Ausbeute: 0.75 g (44 %); IR(KBr): $\bar{\nu}$ 3440, 2980, 1450, 1370, 1160 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3OD): δ = 1.37 (s, 12 CH_3), 3.40 (br., 3 CH), 5.00 (s, 6 OH), 8.83 (s, C_6H_3).

4: In 10 mL Chloroform werden 0.1 mg Rohprodukt 3 suspendiert und 1.5 g Bleidioxid zugegeben. Die Mischung wird bei Raumtemperatur 1 h stark gerührt. Dann wird das Bleidioxid abgetrennt. Nach der Entfernung von Chloroform im Vakuum läßt sich 4 als dunkelblaues Pulver isolieren. Die Oxidation ist quantitativ. Zur Reinigung wird 4 in Chloroform nochmals gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise Benzol unter schwachem Rühren gegeben. Das blaue Pulver fällt wieder aus; IR(KBr): $\bar{\nu}$ = 3100, 2980, 2930, 1450, 1265, 1210, 1170, 1130, 860, 670 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%) 543 (2.2; M^{\oplus}), 527 (1.8; $M^{\oplus}-\text{O}$), 511 (2.0; $M^{\oplus}-\text{O}_2$), 480 (3.8; $M^{\oplus}+1-2 \text{ O}_2$), 465 (4.4; $M^{\oplus}-\text{NO}_2-\text{O}_2$), 450 (31.1; $M^{\oplus}-1-2 \text{ NO}_2$), 433 (15.6; $M^{\oplus}-\text{NO}_2-2 \text{ O}_2$); Elementaranalyse: gef. C 59.45, H 7.25, N 15.02; ber. C 59.65, H 7.23, N 15.46.

Eingegangen am 12. Juni,
ergänzte Fassung am 21. Dezember 1989 [Z 3390]

CAS-Registry-Nummern:

1, 3163-76-6; 2, 14384-45-3; 3, 125520-16-3; 4, 125520-11-4.

- [1] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* 88 (1988) 201; b) Z. Yoshida, T. Sugimoto, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1573.
- [2] a) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1910; b) A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta* 47 (1978) 297.
- [3] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7049.
- [4] a) A. Barnshaw, B. N. Figgs, J. Lewis, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1656; b) B. N. Figgs, J. Lewis, *Prog. Inorg. Chem.* 6 (1964) 91.
- [5] W. Ried, F. J. Königstein, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2532.
- [6] a) L. W. Seigle, H. B. Hass, *J. Org. Chem.* 5 (1940) 100; b) R. Sayre, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6689.

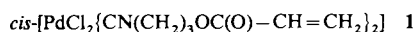
Strahlungsinduzierte Copolymerisation von $\text{cis-[PdCl}_2\{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{OC(O)-CH=CH}_2\}_2\}$: Ein neuer Weg zu katalytisch aktiven, Pd enthaltenden vernetzten Polymeren

Von Benedetto Corain*, Marco Zecca, Felix Okon Sam, Giancarlo Palma und Silvano Lora

Die Copolymerisation von Metallkomplexen und anderen Comonomeren könnte zu Polymeren führen, in denen Metallzentren chemisch definiert gleichmäßig verteilt sind. Derartige Polymere könnten als potentielle Hybrid-Katalysato-

[*] Prof. Dr. B. Corain, Dr. M. Zecca, Dr. F. O. Sam
Centro di Studio sulla Stabilità e Reattività dei Composti di Coordinazione, C.N.R., Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica ed Analitica, Università di Padova
Via Marzolo 1, I-35131 Padova (Italien)
Prof. Dr. G. Palma
Dipartimento di Chimica Fisica, Università di Padova
Dr. S. Lora
Istituto Fotochimica e Radiazioni di Alta Energia, C.N.R., Sezione di Legnaro
I-35020 Legnaro (Italien)

ren^[1], als Vorläufer hochdisperser Metallkatalysatoren oder auf anderen Gebieten Anwendung finden^[2]. Die radikalisch initiierte Copolymerisation mit metallorganischen Monomeren, bei denen Alkenylreste an η^5 - oder η^6 -koordinierte aromatische Liganden gebunden sind, ist gut dokumentiert^[3]. Wir fanden nun, daß das bifunktionelle Monomer **1** unter γ -Bestrahlung mit Dimethylacrylamid (DMAA) in Gegenwart von *N,N*-Methylenbisacrylamid (MBAA) als vernetzendem Agens zu einem festen Polymer „Pd-Pol“ copolymerisiert werden kann.



1 wird in hoher Ausbeute als weißes mikrokristallines Pulver^[4] aus $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$ und 3-Isocyanpropylacrylat in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ bei Raumtemperatur erhalten^[5]. Ein Intermediat wird bei dieser Reaktion nicht beobachtet. **1** ist luftstabil und schmilzt bei 72–73 °C; in Argonatmosphäre entsteht dabei eine Phase, die bis 180 °C stabil ist (DSC-Kontrolle). Bei 180–240 °C polymerisiert die geschmolzene Phase ($\Delta H = -39 \text{ kcal mol}^{-1}$). Charakteristisch für **1** ist im IR-Spektrum eine doppelte Absorptionsbande bei 2265 cm^{-1} (Maxima bei 2271 und 2256 cm^{-1}), welche für einen *cis*- $[\text{Pd}(\text{CNR})_2]$ -Komplex spricht^[6]. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** wurde durch die Röntgenstrahl-induzierte Polymerisation der Probe verhindert.

1 wird Röntgenstrahl-induziert mit DMAA bei –78 °C in Gegenwart von Wasser und Spuren MBAA copolymerisiert; das Polymer wird in Form von Mikrokristallen abgeschieden^[7]; es wird ein Polymerisationsumsatz von 95% erreicht. Ähnliche Resultate werden mit *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{OC(O)-CH=CH}_2)]$ ^[8] als Monomer erzielt. Die Anwesenheit der beiden bei ca. 2216 cm^{-1} zentrierten Banden im IR-Spektrum von Pd-Pol legen den Erhalt der *cis*- $[\text{Pd}(\text{CNR})_2]$ -Einheit im Copolymer nahe.

Die bathochrome Verschiebung ($\Delta\bar{\nu} = 49 \text{ cm}^{-1}$) ist ähnlich der beim Übergang von $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_4]^{2+}$ zu $[\text{Pd}(\text{NC}^-\oplus)_4]^{2+}$ ^[9]. Pd-Pol wird in Form von Perlen von ungefähr 0.2 mm Durchmesser mit einer nicht übermäßig porösen Struktur erhalten. Sie quellen beträchtlich in Methanol, Dichlormethan, Wasser und Aceton (Gleichgewichtsquellungsgrad etwa 100%), jedoch nur in sehr begrenztem Umfang in Diethylether und Tetrahydrofuran. Die Röntgenstrahl-Mikrosonden-Analyse läßt eine ziemlich einheitliche Metallverteilung in den polymeren Kugeln erkennen. Der niedrige Pd-Gehalt im Pd-Pol wird entweder durch die Annahme, daß **1** weniger reaktiv ist als andere Comonomere, oder, und dies ist wahrscheinlicher, durch das teilweise Abscheiden aus der Reaktionsmischung erklärt, wenn diese auf die Temperatur abgekühlt wird, bei der die Polymerisation durchgeführt wird^[7].

Pd-Pol wurde als Katalysator bei der Hydrierung von Phenylacetylen, Styrol und Nitrobenzol in Methanol bei Raumtemperatur und Normaldruck getestet. Er zeigte eine gute Aktivität, ließ sich leicht abtrennen und konnte wiederverwendet werden. Nach 24 h wurden Wechselzahlen von 500 bis 900 erhalten (nicht optimiert). Nach dem ersten Katalyseversuch läßt das IR-Spektrum von Pd-Pol das vollständige Verschwinden der $\text{Pd}(\text{CNR})$ -Einheit erkennen, was die Reduktion von Pd^{II} zu Pd^0 nahelegt. Dies wird durch einen Vergleichstest belegt, in dem die Reduktion von **1** zu metallischem Palladium in Methanol unter Wasserstoff bei gleichen Reaktionsbedingungen nach vergleichbarer Reaktionszeit stattfindet.

Die Reaktionsmischung ist nach dem Abtrennen des Katalysators nicht aktiv, d. h. der polymere Katalysator verliert kein Metall. Angesichts der hohen Reaktivität von Isocyaniden mit Metallkomplexen^[10,11], besonders Metallhājogeni-

den, ist dieser Weg zu polymeren Metallkatalysatoren ausbaufähig.

Experimentelles

Synthese des Monomers: Zu einer Lösung von $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$ (1.3 g, 3.4 mmol) in 5 mL Dichlorethan wird eine Lösung von 3-Isopropylacrylat (1.43 g, 10.3 mmol) im gleichen Lösungsmittel (5 mL) unter kräftigem Rühren zugesetzt. Es wird ein sofortiger Farbwechsel von bräunlichgelb nach gelb beobachtet. Die Lösung wird 15 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel auf ungefähr 5 cm^3 reduziert. Dann werden langsam 40 cm^3 Diethylether unter Rühren zugesetzt. Ein gelber Niederschlag (1.97 g) setzt sich ab, der in einer geringen Menge Dichlorethan gelöst und aus Diethylether zu einem weißen mikrokristallinen Pulver umkristallisiert wird (Ausbeute: 75%).

Synthese von Pd-Pol: Eine Mischung von 0.18 g **1**, 0.79 g DMAA, 0.05 g MBAA und 0.56 g Wasser wird mit einer Spritze (Kanüle, innerer Durchmesser ca. 0.45 mm) tropfenweise in ein zylindrisches Pyrex-Gefäß (äußerer Durchmesser = 2.5 cm) eingespritzt, in dem sich ein Überschuß von Petrolether befindet, der auf –78 °C gehalten wird [7]. Das System wird anschließend mit Gammastrahlen einer ^{60}Co -Quelle (0.50 Gy s^{-1}) 17 h bestrahlt. Es werden perlenartige grüngelbe Polymerpartikel gewonnen, die mit Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. $\bar{M}_{\text{w}} = 2237(\text{w})$, 2200(w, sh). Elementaranalyse: C: 49.20 (56.10), H: 7.93 (8.05), N: 11.07 (12.92), Pd: 2.5 (4.10), Cl: 15.1% (2.76%); die Werte in Klammern errechnen sich bei vollständiger Polymerisation.

Katalytische Reaktionen: Die Reaktionen werden in zylindrischen 100- cm^3 -Gefäßen unter kräftigem magnetischen Rühren durchgeführt. Die Reaktionsmischungen werden volumetrisch hergestellt, durch dreimaliges Ausfrieren und Begasen mit H_2 sauerstofffrei gemacht und schließlich bei Atmosphärendruck mit Wasserstoff gesättigt. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Die Reaktionsmischung wird vom Katalysator 30 min nach Beendigung der Reaktion abpipettiert; der Katalysator wird anschließend mit Methanol gewaschen.

Eingegangen am 30. Juni,
veränderte Fassung am 28. Dezember 1989 [Z 3416]

- [1] G. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980.
- [2] C. U. Pittmann, Jr., C. E. Carraher, *Appl. Polym. Proc. Am. Chem. Soc. Symp. O. A. Battista Appl. Polym. Sci.* 1987, Plenum, New York 1988.
- [3] F. R. Hartley: *Supported Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht 1985.
- [4] FT-IR: $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2271, 2256 (\text{m, s, cis-Pd}(\text{CNR})_2), 1717 (\text{s, C=O}), 1614 (\text{w, C=C})$. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS intern): $\delta = 6.51\text{--}5.81 (\text{CH}_2=\text{CH-}), 4.33 (\text{t, CH}_2\text{O}), 4.1\text{--}3.9 (\text{m, CH}_2\text{N}), 2.4\text{--}2.1 (\text{m, -CH}_2\text{-}), \text{Fp} = 69\text{--}71^\circ\text{C}$.
- [5] B. Corain, M. Zecca, F. O. Sam, S. Lora, G. Palma, A. C. Veronese, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10 (1989) 697.
- [6] L. Malatesta, F. Bonati: *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley, New York 1969, S. 158.
- [7] M. Carenza, S. Lora, G. Palma, E. Boccu, R. Largajolli, F. M. Veronese, *Radiat. Phys. Chem.* 31 (1988) 657.
- [8] U. Casellato, B. Corain, M. Zecca, R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta* 156 (1989) 165.
- [9] B. Corain, M. Zecca, S. Rancan, G. Palma, S. Lora, *J. Mol. Catal.* 55 (1990) 209.
- [10] B. Corain, M. Zecca, R. A. Michelin, M. Mozzon in U. Schubert (Hrsg.): *Advances in Metal-Carbene Chemistry*, Kluwer, Dordrecht 1989, S. 75.
- [11] E. Singleton, H. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1984) 209.

$[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CNMe})(\mu_3\text{-I})(\text{CNMe})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2] \text{I}$, ein *triangulo*-Nickelcluster mit einem neuartig symmetrisch gebundenen linearen $\mu_3\text{-}\eta^1$ -Isocyanid-Liganden**

Von Kevin S. Ratliff, Gregory K. Broeker, Phillip E. Fanwick und Clifford P. Kubiak*

Das Interesse für die Wechselwirkungen zwischen kleinen ungesättigten Molekülen und Metallclustern ist nach wie vor

[*] Prof. C. P. Kubiak [*], K. S. Ratliff, G. K. Broeker, P. E. Fanwick
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[*] Research Fellow der Alfred P. Sloan Foundation 1987–1991

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF) gefördert (CHE-8707963).