

Basierend auf diesen experimentellen und quantenchemischen Untersuchungen an **1**, dessen Derivaten und anderen homologen Verbindungen kann festgestellt werden, daß es auch bei schwereren Hauptgruppenelementen heteropolyedrische Verbindungen vom *clos*-Borantyp gibt. Allerdings sind bereits für Moleküle mit P_2Al_3 -Gerüst und trigonal-bipyramidaler Struktur die Mehrzentrenbindungsbeiträge deutlich kleiner als für analoge Borverbindungen.

Experimentelles

Die 1H -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker-AC-250-Spektrometer aufgenommen (Lösungsmittel: C_6D_6 , $\delta(C_6D_5H) = 7.16$).

Bei Raumtemperatur wurden 40 mg (0.077 mmol) (*t*BuAs)₄ [23] in 8 mL Toluol gelöst und zu 50 mg (0.077 mmol) (Cp^*Al)₄ gegeben. Die klare, hellgelbe Lösung wurde abwechselnd bei 60° und 115°C getempert und auf Raumtemperatur abgekühlt, dabei gewinnt die Farbe an Intensität. Nach Filtration und Einengen der Lösung im Vakuum erhält man eine orangefarbene Lösung, aus der bei –25°C gelbe Kristalle von **1** erhalten werden.

Die 1H -NMR-Spektren der Reaktionsmischung weisen außer den Signalen der Ausgangsstoffen Resonanzlinien auf, die *iso*-Buten, Cp^*H und 2-Methylpropan zugeordnet werden können. Ein Signal, das um 0.04 verglichen mit dem (Cp^*Al)₄-Signal tieffeldverschoben ist ($\delta = 1.94$), wird auf dessen Kosten intensiver und wird Verbindung **1** zugeordnet.

^{27}Al -NMR-spektroskopisch läßt sich kein Signal detektieren. Im Hochvakuum des Massenspektrometers läßt sich 1 ab ca. 160°C unzersetzt verdampfen und bildet im Massenspektrum bei 180°C den Basispeak.

MS (EI, 70 eV, 180°C): m/z (rel. Int.): 636 (100, M^+), 501 (10), 474 (18), 399 (4), 324 (15), 162 (27), 121 (14).

Eingegangen am 24. Juni 1996 [Z 9267]

Stichworte:

Aluminiumverbindungen • Arsenverbindungen • Cluster • Heteropolyeder

- [1] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [2] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1729.
- [3] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 199.
- [4] S. Schulz, T. Schoop, H. W. Roesky, L. Häming, A. Steiner, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 919.
- [5] Kristallstrukturanalyse von 1: $C_3H_5Al_3As_2$ ($(As_2AlCp^*)_3C_7H_8$): $M_r = 728.57$; Kristallabmessungen: $0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm; $T = 200$ K; Zellabmessungen: $a = 20.951(6)$, $b = 10.973(9)$, $c = 16.770(8)$ Å, $\beta = 103.50(5)^\circ$, $V = 3751.7(3)$ Å³, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.290$ g cm^{–3}, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.875$ mm^{–1}; ω -Scan-Abtastmodus ($\Delta\omega = 1.1^\circ$), $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 5072 Reflexe wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (STOE STADI4) gemessen (MoK_α , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator), 2443 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0365$), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [24]), 1766 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ zur Vollmatrix-Verfeinerung von 263 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F|^2$ benutzt (SHELXL-93 [25], H-Atome nach dem Reiter-Modell mit fixiertem isotropen U ; Gewichtungsschema: $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0421 P)^2 + 9.9719 P$, wobei $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$; $R_1(F > 4\sigma(F)) = 0.0365$, gewichteter R -Wert (alle Daten): $wR_2 = 0.1085$, Restelektronendichte: max. 0.454, min. 0.252 e Å^{–3}. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-118“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB- Cambridge CB2 1 EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [6] a) N. A. Bailey, P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1575; b) D. E. Heaton, R. A. Jones, K. B. Kidd, A. H. Cowley, C. M. Nunn, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1901; c) R. L. Wells, A. T. McPhail, T. M. Speer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 63; d) *Organometallics* **1992**, *11*, 960; e) J. A. L. Cooke, R. L. Wells, P. S. White, *ibid.* **1995**, *14*, 3562; f) J. A. L. Cooke, A. P. Purdy, R. L. Wells, P. S. White, *ibid.* **1996**, *15*, 84.
- [7] Bei dieser Betrachtung werden für Aluminium nur die elektronegativen Liganden, nicht aber die Bindungen zu weiteren Al-Atomen (z.B. in **1**) berücksichtigt. Eine Verbindung, in der trotz vierfach koordinierter As- und Al-Atome eine besonders kurze As-Al-Bindungslänge von 246 pm vorliegt, ist $(Me_3Si)_3As-AlCl_3$ [8].
- [8] R. L. Wells, C. G. Pitt, A. T. McPhail, A. P. Purdy, R. B. Shafieezad, R. B. Hallock, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1989**, *131*, 45.
- [9] R. J. Wehmelschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791.
- [10] M. Somer, D. Thiery, K. Peters, L. Walz, M. Hartweg, T. Popp, H. G. von Schnerring, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 789.

- [11] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [12] G. L. Wood, E. N. Duesler, C. K. Narula, R. T. Paine, H. Nöth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 496.
- [13] M. Atoji, W. N. Lipscomb, P. J. Wheatley, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1176; M. Atoji, P. J. Wheatley, W. N. Lipscomb, *ibid.* **1957**, *27*, 196; R. R. Ryan, K. Hedberg, *ibid.* **1969**, *50*, 4986.
- [14] Rechenmethode: HF-SCF, TURBOMOLE (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölbel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165). Standardbasissätze aus der TURBOMOLE-Bibliothek: H: TZP (5s)/[3s] {311} + (1p), $\eta_p = 0.8$; B: TZP (10s6p)/[6s3p] {511111/411} + (1d), $\eta_d = 0.5$; C: TZP (7s4p)/[3s2p] {511/31} + (1d), $\eta_d = 0.8$; N: TZP (10s6p)/[6s3p] {511111/411} + (1d), $\eta_d = 1.0$; Al: TZP (12s9p)/[7s5p] {512111/51111} + (1d), $\eta_d = 0.3$; P: TZP (12s9p)/[7s5p] {5121111/51111} + (1d), $\eta_d = 0.45$; Cl: TZP (12s9p)/[7s5p] {5121111/51111} + (1d), $\eta_d = 0.65$; As: TZVP (17s13p6d)/[6s5p2d] {842111/64111/51} + (1d), $\eta_d = 0.293$.
- [15] J. K. Burdett, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11939.
- [16] 1 a.u. \cong 1 Hartree $\cong 2625.5$ kJ mol^{–1} $P_2(BNH_3)_3$: D_{3h} -Symmetrie; Energie (total): -922.606859 a.u.; Bindungslängen [pm]: P-P 307.8, B-B 221.9, P-B 196.0, B-N 139.2, N-H 99.3. $P_2(BH)_3$: D_{3h} -Symmetrie; Energie (total): -757.290877 a.u.; Bindungslängen [pm]: B-H 118.1, P-B 191.5, B-B 197.5, P-P 307.8.
- [17] $P_2(AlH)_3$, 3: D_3 -Symmetrie; Energie (total): -1409.079110 a.u.; Bindungslängen [pm]: Al-H 156.9, P-Al 236.3, Al-Al 272.8. $P_4(AlH)_6$, 4a: T_d -Symmetrie; Energie (total): -2018.228374 a.u.; Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al-H 157.6, P-Al 233.6, Al-P-Al 98.5, P-Al-P 128.5; Dimerisierungsenergie: -184.2 kJ mol^{–1}. $P_4(AlH)_6$, 4b: C_{2h} -Symmetrie; vgl. Lit. [3].
- [18] Die Bildung eines verglichen mit dem Dimeren instabilen monomeren $As_2(AlCp^*)_3$, 1 muß also kinetisch und möglicherweise durch die andere Herstellungsweise, d.h. durch Verwendung von (*t*BuAs), anstelle von As_4 , bedingt sein. $As_2(AlH)_3$, 1a: D_{3h} -Symmetrie; Energie (total): -5196.017199 a.u.; Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: As-As 373.2, Al-H 157.1, As-Al 246.6, Al-Al 279.2, As-Al-As 98.4. $As_4(AlH)_6$, 5: T_d -Symmetrie; Energie (total): -10392.088140 a.u.; Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al-H 157.8, As-Al 243.8, Al-As-Al 97.12, As-Al-As 130.62; Dimerisierungsenergie: -144.2 kJ mol^{–1}.
- [19] Energien der obersten besetzten MOs (a.u.), Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: 1a (D_{3h}): $9a_2' = -0.298$, $6e' = -0.330$, $10e' = -0.383$, $12a_1' = -0.440$. 1b (D_{3h}): $11a_2' = -0.322$, $8e' = -0.348$, $16e' = -0.431$, $16a_1' = -0.473$. As_2As 374.1, As_2Al 246.3, $Al-Al$ 277.5, $Al-Cl$ 209.7, $As-AlAs$ 98.8. 1c (D_{3h}): $10a_2' = -0.282$, $7e' = -0.313$, $2a_2' = -0.408$, $12e' = -0.420$, $14a_1' = -0.432$. $As-As$ 372.7, $As-Al$ 246.8, $Al-Al$ 280.3, $Al-N$ 176.6, $As-Al-As$ 98.1, $As-Al-N$ 131.0, $H-N-H$ 110.6. 1d (C_{3v}): $31a_1 = -0.240$, $33e = 0.249$, $32e = -0.332$, $30a_1 = -0.347$, $8a_2 = -0.348$, $31e = -0.370$, $30e = -0.385$, $29a_1 = -0.394$. $As-As$ 366.0, $As-Al$ 249.1, $Al-Al$ 292.6, $Al-C$ 229.1, 233.0 , 228.5 , $As-Al-As$ 94.6.
- [20] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33; R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. unserer Zeit* **1985**, *19*, 120.
- [21] 1a: 0.23, 1b: 0.16, 1c: 0.21, 1d: 0.27.
- [22] 1a: 0.11, 1b: 0.08, 1c: 0.11, 1d: 0.13.
- [23] A. Tzsachach, V. Kiesel, *J. Prakt. Chem.* **1971**, *313*, 259; statt mit Natrium wurde mit Magnesium reduziert.
- [24] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, *J. Appl. Crystallogr.*, eingereicht.

Das erste über Sulfoniumgruppen gebundene Phenylpolymer**

Eishun Tsuchida*, Kimihisa Yamamoto, Kenji Miyatake und Yukio Nishimura

Arylsulfoniumsalze sind in großem Umfang als photoaktive kationische Initiatoren^[1–3] und zur photochemischen Generierung von Protonensäuren in der Lithographie^[4] verwendet wor-

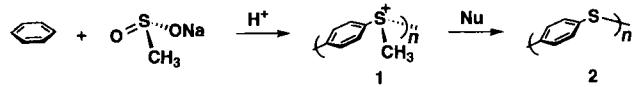
[*] Prof. Dr. E. Tsuchida, Dr. K. Yamamoto, Dr. K. Miyatake, Dr. Y. Nishimura
Department of Polymer Chemistry
Advanced Research Institute for Science and Engineering
Waseda University, Tokyo 169 (Japan)
Telefax: Int. + 3/3209-5522
E-mail: eishun@cri.waseda.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde teilweise durch das Ministry of Education, Science, Sport and Culture (Japan) (Grant-in-Aid for scientific research Nr. 07651006 und 085410 und International Scientific Research Program: Joint Research Nr. 08044174) und durch die Tokuyama Science Foundation unterstützt.

den. Auch die Herstellung polymerer Sulfoniumsalze verdient große Aufmerksamkeit, weil diese neuartige Materialeigenschaften aufweisen könnten. Wir interessierten uns dafür, ob das Poly(phenylensulfoniumsalz) **1** synthetisiert werden könnte, obwohl die sehr einfache alternierende Struktur aus dem Phenylring und der Methylsulfoniumgruppe wegen des starken Elektronenzugs der Sulfoniumgruppe instabil sein dürfte. Die bis heute durch Polymerisation von Methylphenylsulfoxid^[5, 6] oder durch Methylierung oder Phenyllierung von Poly(thiophenylen) (PPS) mit Methyltriflat bzw. Diphenyliodoniumsalzen^[7] hergestellten Poly(arylsulfoniumsalze) weisen einen Sulfoniumsubstitutionsgrad von weniger als 50% auf.

Wir haben bereits über die Herstellung von Arylsulfoniumsalzen mit dem Sulfinat/Säure-System berichtet; z. B. führt die Reaktion von Natriummethansulfinat mit Benzol im Verhältnis 2:1 in Trifluormethansulfinsäure zu Methylidiphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat in 92% Ausbeute^[8]. Die Reaktion sollte auch zur Herstellung von Sulfoniumgruppen enthaltenden Polymeren verwendbar sein. Hier berichten wir über die Synthese eines Poly(methylsulfonio-1,4-phenylensalzes) durch einfaches Polymerisieren von Benzol mit Natriummethansulfinat in Trifluormethansulfinsäure, wobei die zwei Hydroxygruppen der aktiven Spezies - diese ist das Dihydroxymethylsulfonium - nucleophil substituiert werden.

Benzol und Natriummethansulfinat wurden in äquimolaren Mengen in Trifluormethansulfinsäure bei Raumtemperatur miteinander umgesetzt (Schema 1). Arbeitete man nach zwölf



Schema 1. Synthese von **1** und **2** durch Polymerisation von Benzol mit Natriummethansulfinat in Trifluormethansulfinsäure.

Stunden Reaktion in herkömmlicher Weise auf, so erhielt man einen weißen, pulverförmigen Feststoff in 42% Ausbeute mit der Formel $C_8H_7F_3O_3S_2$ ^[9]. NMR- und IR-Spektren zufolge handelt es sich um Poly(methylsulfonio-1,4-phenyltrifluormethansulfonat) **1**. Ein Singulett im Bereich aromatischer Protonen bei $\delta = 8.30$ (CF_3COOD) legt den Schluß nahe, daß eine in 1,4-Position an elektronenziehende Gruppen gebundene Phenylengruppe vorliegt. Wegen der beiden an den Phenylring gebundenen Sulfoniumgruppen tritt das Signal bei niedrigerem Magnetfeld auf als das AB-Quartett der Phenylprotonen ($\delta = 7.34, 7.32, 7.30, 7.28$ in D_2SO_4) im alternierenden Sulfid/Sulfonium-Phenylenpolymer Poly(methylsulfonio-1,4-phenylthio-1,4-phenyltrifluormethansulfonat)^[15]. Das den Methylprotonen zugeordnete Signal von **1** bei $\delta = 3.85$ erscheint ebenfalls bei niedrigerem Magnetfeld als das in Poly(methylsulfonio-1,4-phenylthio-1,4-phenyltrifluormethansulfonat) ($\delta = 3.12$). Die beiden Signale bei $\delta = 133.5$ und 134.6 im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1**, die aromatischen Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind, stützen den Strukturvorschlag. Die experimentell bestimmten und die berechneten chemischen Verschiebungen stimmen sehr gut überein. Das Polymer **1** wurde auch durch ein 1H - ^{13}C -COSY-NMR-Spektrum charakterisiert (Abb. 1). Die kleinen Signale bei $\delta = 3.72$ und 7.62–7.88 im 1H -NMR-Spektrum und die bei $\delta = 131.5, 135.2$ und 137.6 im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden den Endgruppen der Polymerkette zugeordnet^[10]. Aus dem Integrationsverhältnis der Signale des 1H -NMR-Spektrums wurde der Polymerisationsgrad auf 15 geschätzt.

Die Sulfoniumbindung wurde XP-spektroskopisch nachgewiesen: Im Spektrum von **1** trat das Signal des S2p-Niveaus bei

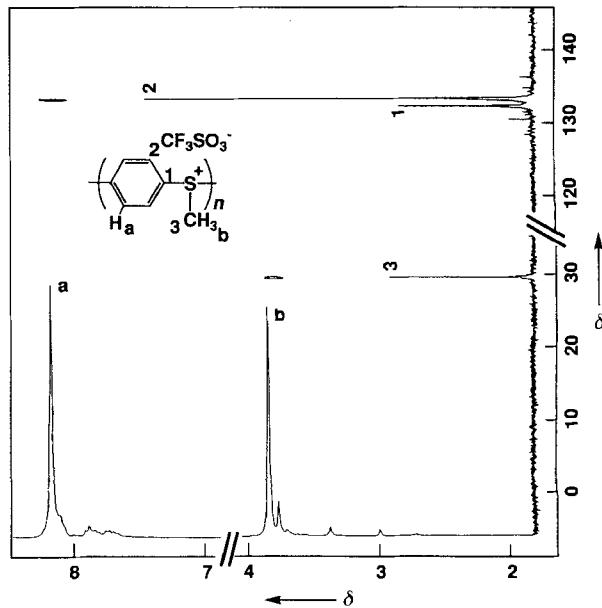


Abb. 1. 1H - ^{13}C -COSY-NMR-Spektrum von **1**.

165.7 (S2p 3/2) und 167.0 eV (S2p 1/2) auf. Die Signale unterscheiden sich deutlich von denen des Sulfidschwefels in Poly(thio-1,4-phenylen) (162.5, 164.1 eV). Beide Signale – die der Sulfonium- und die der Sulfidgruppe – sind im Spektrum von Poly(methylsulfonio-1,4-phenylthio-1,4-phenyltrifluormethansulfonat) enthalten. Diesen Ergebnissen zufolge weist **1** alternierende Methylsulfonium- und 1,4-Phenylengruppen auf.

Die Verbindung **1** wird als weißes, in Wasser, Dimethylsulfoxid (DMSO), Trifluoressigsäure und Schwefelsäure lösliches Pulver erhalten, wird allerdings in Wasser und DMSO wegen des nucleophilen Angriffs von Solvensmolekülen langsam entmethyliert. Bis 135 °C zersetzt sich **1** im festen Zustand nicht. Die Verbindung ist auch in Trifluormethansulfinsäure bei 110 °C über zwölf Stunden haltbar, wie sich 1H -NMR-spektroskopisch und thermogravimetrisch zeigen ließ. **1** kann quantitativ mit Pyridin als Nucleophil zu Poly(thio-1,4-phenylen) (PPS) **2** entmethyliert werden. Das IR-Spektrum des erhaltenen PPS stimmt vollständig mit dem des durch Polykondensation von *p*-Dichlorbenzol mit Natriumsulfid synthetisierten PPS überein. Eine einzelne starke Absorption im Bereich der aromatischen C-H-out-of-plane-Schwingungen bei 820 cm^{-1} stützt die 1,4-Verknüpfung der Phenylengruppen in **2**. Das Spektrum enthielt keine Absorptionen, die Methyl-, Sulfon- und Sulfoxidgruppen zugeordnet hätten werden können. Hochtemperatur-Gel-Permeationschromatographie (210 °C, 1-Chlornaphthalin) wies auf die Bildung von PPS mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_w von 2.7×10^3 und einem mittleren Polymerisationsgrad P_n von 25 hin, und das zahlgemittelte Molekulargewicht M_n lag bei 1.9×10^3 ($P_n = 17$), was ungefähr mit dem 1H -NMR-spektroskopisch bestimmten übereinstimmt ($P_n = 15$). Der differenzthermoanalytisch bestimmte Schmelzpunkt von **2** betrug 278 °C, womit er dem von konventionell hergestelltem PPS ähnelt (Schmp.: 282 °C, $M_w = 18000$).

Die Sulfinat/Säure-Polymerisation läßt sich auch auf andere einfache aromatische Monomere anwenden; z. B. führt die Polymerisation von *p*-Xylol mit Natriummethansulfinat zu Poly(methylsulfoniomethylphenyltrifluormethansulfonat) **5** ($P_n = 10$) in 43% Ausbeute (Tabelle 1). **5** ist wegen der zwei Methylgruppen am Benzolring weniger hydrophil als **1**, so daß die Verbindung sich nicht in Wasser, wohl aber in Aceton und

Tabelle 1. Synthese von Poly(arylsulfoniumsalzen) (die Anionen sind in allen Fällen Trifluormethansulfonat-Ionen).

Polymer	Ausb. [%]	P_n [a]	λ_{\max} [nm]
	42	25	251
	43	11	291
	88	16	322
	95	389	270

[a] Durchschnittlicher Polymerisationsgrad, basierend auf M_w (nach Entmethylierung und Hochtemperatur-GPC).

Acetonitril löst. Der elektronische Effekt der beiden Methylgruppen in **5** ließ sich auch dem UV-Spektrum entnehmen: λ_{\max} von **5** ist bathochrom zu 291 nm verschoben (λ_{\max} von **1** = 251 nm). In **5** liegt hauptsächlich die 2,5-Dimethyl-1,4-phenylen-Struktur vor, obwohl wegen der Aufspaltung der Signale der Methyl- und Phenylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht ausgeschlossen werden kann, daß auch eine kleine Menge der Methylsulfonio-2,5-dimethyl-1,3-phenylen-Struktur vorhanden ist. Sterische Wechselwirkungen zwischen den Methyl- und den Methylsulfoniumgruppen könnten das niedrigere Molekulargewicht und die geringere Regelmäßigkeit der 1,4-Phenylenstruktur in **5** gegenüber der Situation in **1** bedingen. Die Polymerisation mit dem sterisch noch anspruchsvoller Durol führte nicht zum entsprechenden Sulfoniumpolymer. Arene mit höherer HOMO-Energie^[11] als Benzol (HOMO: -9.55 eV) lassen sich effizienter polymerisieren. Verwendete man Diphenylether (HOMO: -9.27 eV), erhielt man das Polysulfoniumsalz **7**, das ein höheres Molekulargewicht aufwies (P_n = 389). Diphenylsulfid (HOMO: -9.31 eV) ergab allerdings das Polymer **6** mit geringem Molekulargewicht (P_n = 16), wahrscheinlich wegen Nebenreaktionen wie der Austauschreaktion^[12] zwischen Sulfid- und Sulfoniumspezies, die aus der Sulfinsäure gebildet werden.

Wir postulieren, daß die Polymerisation über eine elektrophile aromatische Substitution durch das Dihydroxymethylsulfonium **3** als aktive Spezies verläuft, die durch Protonierung des Sauerstoffatoms der Sulfinylgruppe gebildet wird (Schema 2). Zur Bildung von **3** werden starke Protonensäuren wie Trifluormethansäure ($\text{p}K_a$ = -14.5) benötigt^[13]. **3** rea-

giert mit einem Benzolmolekül unter Bildung des Hydroxymethylphenylsulfoniums **4**, dessen elektrophile Reaktion letztlich zur Bildung des Poly(methylsulfonio-1,4-phenylen) führt. Es ist noch nicht geklärt, warum diese elektrophile Reaktion in der *para*-Position stattfindet^[14]. Der elektronenliefernde Charakter des freien Elektronenpaares der Sulfoniumgruppe über eine 3d-2p-Resonanz könnte in stark sauren Medien und bei elektrophilen Substitutionen durch aromatische Sulfoxide mehr Einfluß haben als der elektronenziehende Effekt der positiven Ladung^[15].

Experimentelles

1: Eine typische Polymerisation wurde wie folgt durchgeführt: Zu einer Lösung von Benzol (0.47 g, 6 mmol) in Trifluormethansäure (5 mL) wurde wasserfreies Natriummethansulfat (0.41 g, 4 mmol) langsam in 10 min bei 0 °C gegeben. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich dabei allmählich von blälgelb zu orange. Anschließend wurde die Mischung in 200 mL Diethylether gegossen, wobei der weiße, pulverförmige Feststoff **1** ausfiel. Dieser wurde filtriert, mehrmals mit Diethylether und Aceton gewaschen und im Hochvakuum 12 h getrocknet. Die Ausbeute an **1** betrug 42%. Korrekte Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CF_3COOD , 25 °C): δ = 3.85 (s, 3H, CH_3), 8.30 (s, 4H, Phenyl); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CF_3COOD , 25 °C): δ = 28.9 (s, Methyl, C1), 133.5 (s, Phenyl, C2), 134.6 (s, Phenyl, C3); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3094 m, 3027 m, 2938 m, 1638 w, 1572 w, 1400 m, 1258 vs, 1159 s, 1032 s, 820 m, 639 s.

2: 0.15 g **1** wurden in 3 mL Pyridin gelöst, und die Lösung wurde mehrere Minuten gerührt, bis ein weißer Feststoff ausfiel. Die Reaktion wurde weitere 30 min fortgesetzt und die Lösung dann 10 h bei 120 °C unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde sie in 200 mL 15% Salzsäure gegossen und der ausgefallene Feststoff mehrmals mit Wasser, Methanol und Chloroform gewaschen. Nach zwölfständigem Trocknen im Hochvakuum erhielt man **2** in 100% Ausbeute. Korrekte Elementaranalyse. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 m, 2840 w, 1638 m, 1576 w, 1474 s, 1389 m, 1094 m, 1011 m, 820 s, 741 w, 691 vw.

5: *p*-Xylo- und Natriummethansulfat wurden wie für **1** beschrieben polymerisiert. Die herkömmliche Aufarbeitung lieferte **5** als weißen, pulverförmigen Feststoff in 43% Ausbeute. Korrekte Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25 °C): δ = 2.24–3.08 (m, 6H, CH_3), 3.87–4.00 (m, 3H, CH_3), 7.38–8.35 (m, 2H, Phenyl); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3023 w, 2932 w, 1709 w, 1636 m, 1451 m, 1260 vs, 1165 s, 1032 s, 880 w, 820 w, 640 s.

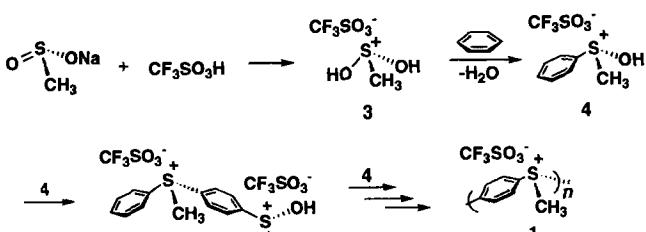
6: Diphenylsulfid und Natriummethansulfat wurden wie für **1** beschrieben polymerisiert. Die herkömmliche Aufarbeitung lieferte **6** als weißen, pulverförmigen Feststoff in 88% Ausbeute. Korrekte Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25 °C): δ = 3.95 (s, 3H, CH_3), 7.68–8.15 (m, 8H, Phenyl); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3086 w, 2930 w, 1570 m, 1478 m, 1260 vs, 1164 s, 1029 s, 818 w, 754 w, 639 s.

7: Diphenylether und Natriummethansulfat wurden wie für **1** beschrieben polymerisiert. Die herkömmliche Aufarbeitung ergab **7** als weißen, pulverförmigen Feststoff in 95% Ausbeute. Korrekte Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ = 3.67 (s, 3H, CH_3), 7.39, 7.42, 8.21, 8.23 (AB-Quartett, 8H, Phenyl); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ = 29.7 (CH₃), 122.2, 122.5, 133.8, 161.6 (Phenyl); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3100 w, 2937 w, 1704 w, 1489 m, 1413 m, 1254 vs, 1168 s, 1035 s, 876 w, 856 w, 835 w, 640 s.

Ein eingegangen am 10. Juni 1996 [Z9203]

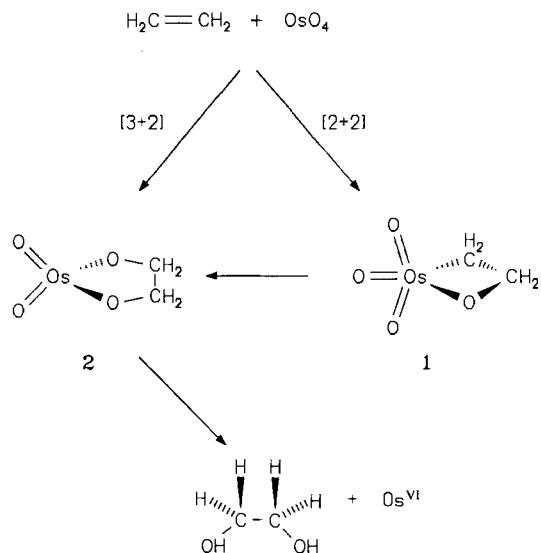
Stichworte: Elektrophile Substitutionen · Polymere · Schwefelverbindungen · Sulfinsäuren · Sulfoniumionen

- [1] J. V. Crivello, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1988**, *13/14*, 145.
- [2] C. G. Willson, M. J. Bowden, *CHEMTECH* **1989**, *19*, 182.
- [3] W. R. Watt, *UV Curing: Science and Technology*, Vol. II, Technology Marketing Corp., Norwalk, CT, **1985**, S. 247.
- [4] K. E. Urich, E. Reichmanis, S. A. Heffner, J. M. Kometani, O. Nalamasu, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 287.
- [5] K. Yamamoto, E. Shouji, H. Nishide, E. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5819.
- [6] E. Tsuchida, E. Shouji, K. Yamamoto, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7144.
- [7] B. M. Novak, E. Hagen, S. Hoff, A. Viswanathan, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1985.
- [8] K. Yamamoto, K. Miyatake, Y. Nishimura, E. Tsuchida, *Chem. Commun.* **1996**, 2101.
- [9] Das andere Produkt ist dimeres Methylidiphenylsulfoniumtrifluomethansulfonat.
- [10] Ein weiteres kleines Signal bei δ = 3.39 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird den Methylprotonen von Methanol zugeordnet, das sich durch Reaktion der Methylsulfoniumgruppe mit Wasser bildet.



Schema 2. Postulierter Polymerisationsmechanismus bei der Bildung von **1**.

- [11] HOMO-Energien wurden mit der semiempirischen PM3-Methode (MOPAC Version 6.00) unter Verwendung der Subroutine ENPART berechnet. Eine optimierte Struktur wurde mit der Subroutine PULAY erhalten. Die Rechnungen wurden auf einem Fujitsu-VP2200-Supercomputer durchgeführt.
- [12] E. Tsuchida, K. Yamamoto, H. Nishide, S. Yoshida, M. Jikei, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2101.
- [13] In Schwefel- ($pK_a = -11.9$) und Methansulfonsäure ($pK_a = -8.2$) lief die Reaktion nicht ab.
- [14] Es ist bekannt, daß das Dimethylphenylsulfoniumion bevorzugt in *meta*-Position nitriert wird: a) H. M. Gilow, G. L. Walker, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2580; b) H. M. Gilow, M. De Shazo, W. C. Van Cheave, *ibid.* **1971**, *36*, 1745.
- [15] G. Leandri, A. Mangini, R. Posserini, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1386.



Schema 1. Von Sharpless et al. vorgeschlagener Verlauf der *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen mit OsO_4 .

Theoretische Untersuchungen schließen eine [2 + 2]-Addition als einleitenden Schritt der Osmiumtetroxid-katalysierten Dihydroxylierung von Alkenen aus*

Ulrich Pidun, Christian Boehme und Gernot Frenking*

Die Addition von OsO_4 an Alkene unter Bildung von *cis*-Dionen gehört zu den in den letzten Jahren am intensivsten untersuchten stereoselektiven Reaktionen. Mit der Entwicklung einer katalytischen Variante unter Verwendung von Cinchona-(China)-Alkaloiden als Liganden ist es Sharpless et al. gelungen, die OsO_4 -katalysierte Dihydroxylierung als eine wichtige Methode zur enantioselektiven Funktionalisierung von Alkenen zu etablieren^[1]. Die Übertragung der stereochemischen Information vom chiralen Liganden auf das Substrat erklärten sie mit einem zweistufigen Mechanismus für die Additionsreaktion, während ursprünglich von Criegee et al. eine konzertierte [3 + 2]-Addition vorgeschlagen worden war^[2]. Sharpless et al. nahmen als einleitenden Schritt der Reaktionsfolge eine [2 + 2]-Addition unter Bildung des Oxametallatans **1** an; dieses sollte anschließend zum cyclischen Ester **2** umlagern (Schema 1)^[3]. Die Aktivierungsbarriere für die Umlagerung **1** → **2** muß dabei sehr niedrig sein, weil Zwischenstufen der Struktur **1** experimentell nie nachgewiesen werden konnten, während Basenaddukte von **2** wohlbekannt sind^[4].

Starke Unterstützung erfuhr der Vorschlag eines zweistufigen Mechanismus der Osmolylierung durch kinetische Studien, die einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Enantioselektivität der Reaktion aufzeigten^[5a]. Kürzlich wurden kinetische Untersuchungen zur Addition von OsO_4 an Alkene sowohl in Gegenwart als auch bei Abwesenheit einer Base (Pyridin) durchgeführt^[5b]. Die Eyring-Diagramme wiesen in allen Fällen zwei lineare Regionen auf, d. h. daß sogar die basenfreie Osmolylierung einem zweistufigen Mechanismus zu folgen scheint.

In einer früheren theoretischen Untersuchung auf dem QCISD(T)/HF-Niveau unter Verwendung eines Pseudopotentials für Os konnten wir zeigen, daß die postulierte Zwischen-

stufe **1** und das bisher nicht nachgewiesene Basenaddukt $1 \cdot \text{NH}_3$ tatsächlich Minima auf den Potentialhyperflächen entsprechen^[6]. Für das Oxametallatan **1** wurde eine um $30.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ höhere Energie berechnet als für den Osmat-ester **2**. Die Bildung von **1** aus Ethylen und Osmiumtetroxid ergab sich als endothermer Prozeß mit einer Reaktionsenergie von $+18.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, während die Bildung von **2** mit $-12.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ als exotherm berechnet wurde^[6]. Die Aktivierungsbarrieren für die beiden Reaktionen und für die Umlagerung **1** → **2** haben wir damals allerdings nicht angegeben. Nun präsentieren wir die berechneten Übergangszustände für die [2 + 2]- und die [3 + 2]-Addition von OsO_4 an C_2H_4 sowie für die Umlagerung **1** → **2** unter Verwendung von Dichtefunktional(DFT)-Methoden^[7] in Kombination mit einem relativistischen Pseudopotential (effective core potential, ECP) für Osmium^[8]. Außerdem stellen wir die entsprechenden Übergangszustände für die basenkatalysierte Reaktion vor, wobei wir $[\text{OsO}_4(\text{NH}_3)]$ als Modellverbindung gewählt haben. Die Reaktionsenergien und Aktivierungsbarrieren für die basenfreie Reaktion wurden auf dem CCSD(T)-Niveau^[9] unter Verwendung der DFT-optimierten Geometrien berechnet. Die Übergangszustände wurden mit Hilfe von Intrinsic-reaction-coordinate(IRC)-Rechnungen weitergehend charakterisiert. Die NH_3 -komplexierten Strukturen wurden lediglich auf dem DFT-Niveau untersucht^[10].

Abbildung 1 zeigt die berechneten Strukturen der Zwischenstufen und Übergangszustände, die auf dem B3LYP-Niveau mit dem Basissatz II erhalten wurden^[10]. Der berechnete Os-O-Abstand im freien OsO_4 (1.716 Å) stimmt hervorragend mit dem experimentellen Wert von 1.711 Å^[11] überein. Auch die berechnete Geometrie des Komplexes $2 \cdot \text{NH}_3$ stimmt gut mit röntgenographisch ermittelten Daten vergleichbarer China-Alkaloid-Komplexe von Os^{VII} ^[12] überein: Die Os-N-Abstände in diesen Komplexen betragen 2.243(5) bzw. 2.27(2) Å, während der theoretische Wert 2.264 Å ist.

In Abbildung 2 ist das berechnete Reaktionsprofil der basenfreien Reaktion dargestellt. Die theoretische Reaktionsenergie auf dem CCSD(T)/II/B3LYP/II-Niveau für die Reaktion von C_2H_4 mit OsO_4 zu **1** beträgt $+11.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, während die Bildung von **2** mit $-21.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm verläuft. Die [2 + 2]- und [3 + 2]-Reaktionen resultieren also thermodyna-

* Prof. Dr. G. Frenking, Dipl.-Chem. U. Pidun, Dipl.-Chem. C. Boehme
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/282189
E-mail: frenking@ps1515.chemie.uni-marburg.de

** Theoretische Untersuchungen metallorganischer Verbindungen, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 260, Graduiertenkolleg Metallorganische Chemie) und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. P.-O. Norrby für hilfreiche Anmerkungen. – 23. Mitteilung: S. Dapprich, G. Frenking, *Organometallics* **1996**, *15*, 4547.