

Durch Umsetzung von Estern dieser Säuren mit Diaminen können hochpolymere Polyamide erhalten werden, deren Cyclisierung durch Reaktion mit Kohlensäurederivaten wie Phosgen oder Kohlensäurediestern zum Polybenzoxazindion führt. Die Umsetzung der genannten Ester mit Diisocyanaten liefert Polyurethane, die durch Erwärmen unter Abspaltung der Monohydroxyverbindung zu Polybenzoxazindionen cyclisieren.

Überraschend einfach lassen sich einheitliche hochmolekulare und quantitativ cyclisierte Polymere herstellen, wenn man Dihydroxybiphenyl-dicarbon säurediphenylester mit Diisocyanaten in Dimethylsulfoxid unter Verwendung tert. Amine als Katalysatoren umsetzt. Erwärmt man eine Lösung äquimolarer Mengen des Diesters und des Diisocyanats in Dimethylsulfoxid nach Zusatz von wenig tert. Amin auf etwa 90 °C, tritt schnelle Reaktion ein, sichtbar an einer starken Zunahme der Viskosität der Reaktionslösung. Unter Abspaltung von Phenol wird quantitativ das Polybenzoxazindion gebildet, das sich z. B. ausfällen läßt.

Als Ausgangsstoffe für die Polybenzoxazindione wurden verwendet z. B.:

Hydrochinondicarbon säure, Resorcindicarbon säure, Dihydroxybiphenyldicarbon säure, Methylen disalicylsäure sowie Phenylendiisocyanat, Biphenyldiisocyanat, Naphthyldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Diphenylpropandiisocyanat, Diphenylätherdiisocyanat.

Einige Polybenzoxazindione lösen sich in technischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, *N*-Methylpyrrolidon und Kresol und lassen sich aus solchen Lösungen nach bekannten Verfahren zu Folien und Fäden verarbeiten.

Charakteristisch für Folien aus einem Polybenzoxazindion aus Dihydroxybiphenyldicarbon säureester und Diphenylätherdiisocyanat sind hohe mechanische Festigkeit, hohe Weiterreißfestigkeit sowie konstante mechanische Eigenschaften zwischen -180 °C und +300 °C. Die Folien zeigen auch eine gute Dauerwärmebeständigkeit. Bei 235 °C verspröden sie innerhalb eines Jahres nicht. Bei 275 °C tritt nach 6 Wochen Abfall der Dehnung auf 5 % ein. Die elektrischen Eigenschaften sind gut. Sie zeigen ähnliche Konstanz über einen weiten Temperaturbereich wie die mechanischen Eigenschaften. Fäden oder Folien lassen sich bei sehr hohen Temperaturen verstrecken, wobei ihre mechanische Festigkeit mehrfach erhöht wird. Die Folien sind beständig gegenüber konzentrierten Säuren, verdünnten Basen und den meisten Lösungsmitteln, aber unbeständig gegenüber starken Basen. „Peraromatische“ Polybenzoxazindione eignen sich als Ausgangsstoffe für hochtemperaturbeständige Folien und Fäden.

[*] Dr. L. Bottenbruch
Farbenfabriken Bayer AG
Organische Abteilung II
415 Krefeld-Uerdingen

Strukturchemie ternärer Sulfide mit Alkali- und Übergangsmetallen

Von W. Bronger^[*]

Über ternäre Sulfide der allgemeinen Zusammensetzung $A_xM_yS_z$ mit A = Alkalimetall und M = Übergangsmetall ist im Gegensatz zu den entsprechenden Oxiden noch wenig bekannt. Erst aufgrund von Arbeiten der letzten Jahre, die sich vor allem auf die Strukturen von Verbindungen mit 3d-Übergangsmetallen beziehen, ergeben sich erste genauere Einblicke in dieses Gebiet.

In der Tabelle sind die gesicherten und näher untersuchten Sulfide mit 3d-Elementen zusammengestellt; Sulfide mit schwereren Übergangsmetallen sind nur vom Molybdän^[1a], Palladium^[1b] und Platin^[1c] bekannt.

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
NaCrS ₂ KCrS ₂	K ₂ MnS ₄ Rb ₂ MnS ₄ Cs ₂ MnS ₄	KFeS ₂ RbFeS ₂ CsFeS ₂	Rb ₂ CoS ₄ Cs ₂ CoS ₄	K ₂ NiS ₄ Rb ₂ NiS ₄ Cs ₂ NiS ₄	KCu ₄ S ₃ RbCu ₄ S ₃

Die aufgeführten Chrom(III)-Verbindungen haben eine Struktur, bei der die in alternierenden Schichten angeordneten Alkalimetall- und Chromatome oktaedrisch von Schwefel koordiniert sind (α -NaFeO₂-Typ)^[2]. Auch die Manganate(II)^[3] und Cobaltate(II) haben Schichtenstrukturen. Hier ist ein Schwefeltetraeder, das ein Übergangsmetallatom umschließt, zweidimensional über Kanten verknüpft. Die Strukturen der Alkalimetallthioferrate(III)^[4] sind charakterisiert durch eine kettenförmige Verknüpfung der Eisenatome über Kanten der umgebenden Schwefeltetraeder. Die Anordnung der Alkalimetallatome ist beim CsFeS₂ für einen eigenen Strukturtyp verantwortlich.

Der Aufbau der Alkalimetallnickelsulfide ist noch unbekannt. Ihr magnetisches Verhalten wie auch das der analog zusammengesetzten Palladiumverbindungen läßt jedoch planare Koordinationen von Ni²⁺ und Pd²⁺ erkennen^[1b]. Die Struktur von Cs₂Pd₃S₄^[5] bestätigt diese Annahme: Wiederum in einer Schichtenstruktur sind die Palladiumatome von Schwefelrechten umgeben, die über Kanten zweidimensional verknüpft sind. In den in der Tabelle aufgeführten Kupferverbindungen schließlich sind die Cu-Atome, die sich innerhalb von Schwefeltetraedern befinden, in Doppelschichten eingebaut^[6].

Allgemein läßt sich schon aus den Strukturen dieser ternären Sulfide erkennen, daß sie zwischen den stärker legierungsartigen binären Übergangsmetallsulfiden und den Komplexverbindungen der Übergangsmetalle mit stärker salzartigem Aufbau einzuordnen sind.

[*] Prof. Dr. W. Bronger
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Universität
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

[1] a) W. Bronger u. J. Huster, *Naturwissenschaften* 56, 88 (1969); b) W. Bronger, J. Eyck, W. Rüdorff u. A. Stössel, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck; c) W. Rüdorff, A. Stössel u. V. Schmidt, *ibid.* 357, 264 (1968).

[2] W. Rüdorff u. K. Stegemann, *Z. anorg. allg. Chem.* 251, 376 (1943).

[3] W. Bronger, *Angew. Chem.* 77, 113 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 134 (1966); W. Bronger u. P. Böttcher, unveröffentlicht.

[4] J. W. Boon u. C. H. MacGillivray, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 61, 910 (1942); W. Bronger, *Naturwissenschaften* 52, 158 (1965); W. Bronger, *Z. anorg. allg. Chem.* 359, 225 (1968).

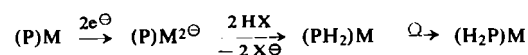
[5] W. Bronger u. J. Huster, unveröffentlicht.

[6] W. Rüdorff, H. G. Schwarz u. M. Walter, *Z. anorg. allg. Chem.* 269, 141 (1952).

Zum Einfluß des Zentralmetalls auf die Hydrierung des Porphin-Systems

Von J. W. Buchler (Vortr.) und H. H. Schneehage^[*]

Während in vivo ein Magnesium-Porphin-Komplex spezifisch zum Chlorophyllid a hydriert wird, beherrscht man in vitro diesen Prozeß noch nicht. Angeregt durch Arbeiten von Closs^[1], von Mauzerall^[1] und von Inhoffen^[1] untersuchen wir die Abhängigkeit der „reduzierenden Protonierung“ (Zufuhr von Elektronen in wasserfreiem Milieu und anschließende Protonolyse) vom Zentralmetall M an Metall-octaäthylporphinen (P) M.



Wir fanden (s. Tabelle 1), daß hierbei zunächst α,γ -Dihydroporphine $(\text{PH}_2)\text{M}$ entstehen, die sich mit $\text{M} = \text{Mg}$ gar nicht, in den anderen Fällen je nach Stärke der Säure HX langsam in Chlorine $(\text{H}_2\text{P})\text{M}$ umlagern.

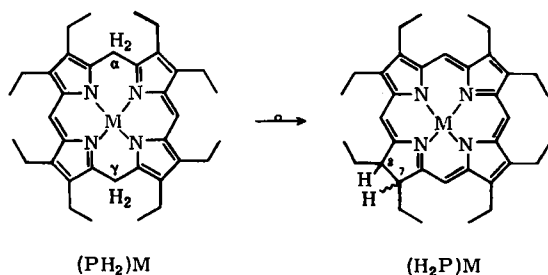


Tabelle 1. Variation von M und HX .

Mn^\oplus	HX	Ergebnis
$\text{Mg}^{2\oplus}$	CH_3OH	Entmetallierung
$\text{Zn}^{2\oplus}$	CH_3OH	Umlagerung
$\text{Zn}^{2\oplus}$	CH_3COOH	Entmetallierung
$\text{Al}^{3\oplus}$ oder $\text{Sn}^{4\oplus}$	CH_3OH	keine Umlagerung
$\text{Al}^{3\oplus}$ oder $\text{Sn}^{4\oplus}$	HCl	Umlagerung

Die luftempfindlichen α,γ -Dihydroporphine $(\text{PH}_2)\text{M}$ wurden in Form ihrer durch reduzierende Methylierung aus $(\text{P})\text{M}$ gewonnenen Methylderivate charakterisiert^[1]. Den Angaben in Tabelle 1 und weiteren Beobachtungen entnehmen wir die Arbeitshypothese, daß die Umlagerung $(\text{PH}_2)\text{M} \rightarrow (\text{H}_2\text{P})\text{M}$ — und damit die Bildung von Chlorinen — unter partieller Entmetallierung von $(\text{PH}_2)\text{M}$ am besten verläuft. Dieser Zustand läßt sich bei Magnesium als Zentralmetall möglicherweise unter besonders milden Bedingungen einstellen, worin ein Aspekt seiner Bedeutung im Chlorophyll liegen könnte. Für $\text{M} = \text{Zn}$ wurde festgestellt, daß sich *cis*- und *trans*-Octaäthylchlorin^[2] etwa zu gleichen Teilen bilden.

[*] Dr. J. W. Buchler [**] und
Dipl.-Chem. H. H. Schneehage [**]
Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Braunschweig

[**] Neue Anschrift:
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

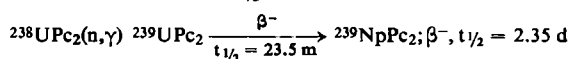
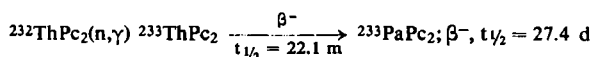
[1] Übersichtsreferat: H. H. Inhoffen, J. W. Buchler u. P. Jäger, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 26, 284 (1968).

[2] H. H. Inhoffen, J. W. Buchler u. R. Thomas, Tetrahedron Letters 1969, 1145.

Phthalocyanin- und Perfluorphthalocyaninkomplexe von Thorium, Protactinium, Uran und Neptunium

Von F. Lux, D. Brown, D. Dempf (Vortr.), R. D. Fischer und W. Hagenberg [*]

Bis(phthalocyaninato)thorium(IV) (ThPc_2) und -uran(IV) (UPc_2) wurden bereits beschrieben^[1]. Bei der Ausdehnung der Verbindungsgruppe auf weitere Actinoide wurden zunächst PaPc_2 und NpPc_2 radiochemisch nachgewiesen:



Die Existenz der Protactinium- und Neptuniumverbindung wird durch die Feststellung bewiesen, daß bei mehrfachen Resublimationen des bestrahlten ThPc_2 bzw. UPc_2 die spezifischen Aktivitäten von ^{233}Pa bzw. ^{239}Np in den Sublimaten konstant bleiben.

Ein weiterer Nachweis von NpPc_2 : Aus neutronenbestrahltem und damit ^{239}Np -haltigem Uran-Metall wurde Urantetra-

jodid und daraus UPc_2 dargestellt, wobei sich das ^{239}Np praktisch wie das Uran verhielt.

Wägbare Mengen von Bis(phthalocyaninato)protactinium(IV) (PaPc_2) wurden analog zur Thorium- und Uranverbindung aus PaJ_4 und Phthalodinitril dargestellt. Man kann auch vom PaJ_5 ausgehen. Das ist bemerkenswert, da ansonsten Pa(V) nur mit sehr starken Reduktionsmitteln in Pa(IV) übergeführt werden kann. PaPc_2 ist wie ThPc_2 und UPc_2 unzersetzt sublimierbar und luftbeständig, während Protactinium(IV)-Verbindungen im allgemeinen äußerst sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

Bei der Darstellung der MPc_2 -Komplexe ($\text{M} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}$) entstehen als Zwischenprodukte die Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe (EDA-Komplexe) $\text{MPc}_2 \cdot \text{J}_2$. Demnach wird sofort die Sandwich-Konfiguration des Bis(phthalocyaninato)-Komplexes gebildet; in Analogie zum SnPcJ_2 ^[2] konnte als erste Stufe ein Monophthalocyaninato-actinoiddijodid erwartet werden. Die EDA-Komplexe entstehen auch aus MPc_2 und Jod in 1-Chlornaphthalin. Die schwarzen, völlig unlöslichen Verbindungen spalten bei 250°C das Jod ab. Bei EDA-Komplexen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Jod ist die Anregungsenergie für die EDA-Bande eine lineare Funktion der Ionisierungsenergie des Kohlenwasserstoffes. In dieses System paßt die EDA-Bande der $\text{MPc}_2 \cdot \text{J}_2$ -Komplexe ($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$) gut hinein.

ThPc_2 und UPc_2 waren die ersten Actinoiden-Verbindungen mit Sandwich-Konfiguration, PaPc_2 ist bisher die einzige Protactinium-Verbindung dieses Typs. Von ThPc_2 und UPc_2 wurden Einkristalle gezüchtet. Die Strukturbestimmungen sind in Arbeit.

Das IR-Spektrum von 400 bis 4000 cm^{-1} des PaPc_2 ist mit den entsprechenden Spektren von ThPc_2 und UPc_2 ^[1] praktisch identisch und für Metallphthalocyanine charakteristisch. In den Elektronenspektren tritt beim ThPc_2 und UPc_2 wie bei den meisten Phthalocyaninato-Metall-Komplexen zwischen 600 und 700 nm eine Bande auf^[1]. Diese Bande ist im Spektrum des PaPc_2 aufgespalten.

Nach den IR-Spektren der MPc_2 -Komplexe zwischen 4000 und 10000 cm^{-1} (Fehlen von f-f-Übergängen) und nach ihren ESR-Spektren ist anzunehmen, daß die Verbindungen ein Symmetriezentrum haben.

Thoriumtetrajodid reagiert mit Perfluorphthalodinitril bei 240°C zu einer Perfluorphthalocyaninato-Verbindung der Zusammensetzung ThPc^fJ . Es entsteht also im Gegensatz zur Umsetzung mit Phthalodinitril eine Mono-perfluorphthalocyaninato-Verbindung. Massenspektrometrisch wurde nachgewiesen, daß aus dem ThPc^fJ durch thermische Zersetzung Bis(perfluorphthalocyaninato)thorium(IV) (ThPc_2^f) entsteht (Molekulargewicht massenspektrometrisch: 1830 ± 2). In diesen Verbindungen wurde der Perfluorphthalocyanin-Ring erstmals verwirklicht. In ihr liegt formal Thorium^{III} vor^[3].

[*] Doz. Dr. F. Lux, Dipl.-Chem. D. Dempf und
Dipl.-Chem. W. Hagenberg
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule
München
8046 Garching bei München
Dr. D. Brown
U.K.A.E.A., Chemistry Division, A.E.R.E., Harwell
(England)
Doz. Dr. R. D. Fischer
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] F. Lux, D. Dempf u. D. Graw, Angew. Chem. 80, 792 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 819 (1968).

[2] W. J. Kroenke u. M. E. Kenney, Inorg. Chem. 3, 251 (1964).

[3] F. Lux (Vortr.), D. Dempf, W. Hagenberg u. G. Wirth, Chemiedozenten-Tagung 1969, 25.–28. März 1969, Karlsruhe; F. Lux (Vortr.), D. Brown, D. Dempf, R. D. Fischer u. W. Hagenberg, 3. Internationale Protactiniumkonferenz, 15.–18. April 1969, Schloß Elmau/b. Mittenwald; D. Brown, D. Dempf, R. D. Fischer, W. Hagenberg u. F. Lux (Vortr.), Proc. XII. Int. Conference on Coordination Chemistry, Sydney, 20.–27. August 1969, Science Press, Marrickville, N.S.W., 1969, S. 210.