



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.

