

- [1] P. Meakin, E. L. Muetterties, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5271.
 [2] P. Meakin, J. P. Jesson, F. N. Tebbe, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1797.
 [3] J. P. Jesson, P. Meakin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1344.
 [4] S. Aime in *The Time Domain in Surface and Structural Dynamics* (Hrsg.: G. J. Long, F. Grandjean), Kluwer, Dordrecht, **1988**, S. 65–80.
 [5] H. W. Spiess, R. Grosescu, U. Haeberlen, *Chem. Phys.* **1974**, *6*, 226.
 [6] H. Dorn, B. E. Hanson, E. Motell, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L71.
 [7] B. E. Hanson, E. C. Lisic, J. T. Petty, G. A. Iannacone, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4062.
 [8] B. E. Hanson, K. H. Whitmire, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 974.
 [9] F. Grandjean in *The Time Domain in Surface and Structural Dynamics* (Hrsg.: G. J. Long, F. Grandjean), Kluwer, Dordrecht, **1988**, S. 287.
 [10] R. D. Ernst, D. R. Wilson, R. H. Herber, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1646; R. H. Herber in *Chemical Mössbauer Spectroscopy* (Hrsg.: R. H. Herber), Plenum, New York, **1984**, S. 199.
 [11] F. Grandjean, G. J. Long, C. G. Benson, U. Russo, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1524.
 [12] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.
 [13] Bei 78 K liegen die Isomerieverchiebungen für **1**, **2** und **3** bei -0.169 , -0.165 bzw. -0.165 mm s^{-1} , die Quadrupolaufspaltungen betragen 1.33 , 1.38 bzw. 1.33 mm s^{-1} und die Linienbreiten 0.24 , 0.26 bzw. 0.27 mm s^{-1} .
 [14] Bei 295 K liegen die Isomerieverchiebungen für **1** und **2** bei -0.256 bzw. -0.240 mm s^{-1} , die Quadrupolaufspaltungen betragen 1.14 bzw. 0.72 mm s^{-1} und die Linienbreiten 0.27 bzw. 1.3 mm s^{-1} . Für **3** beträgt die Isomerieverchiebung bei 280 K -0.235 mm s^{-1} , die Quadrupolaufspaltung 0.74 mm s^{-1} und die Linienbreite 0.32 mm s^{-1} .
 [15] M. B. Smith, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2388.
 [16] R. Wordel, F. E. Wagner, *J. Less-Common Met.* **1987**, *129*, 27.
 [17] P. Meakin, E. L. Muetterties, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 75.
 [18] P. Raj, A. Sathyamoorthy, *J. Less-Common Met.* **1987**, *129*, 251.
 [19] J. A. Tjon, M. Blume, *Phys. Rev.* **1968**, *163*, 456.
 [20] R. B. King, *Organometallic Syntheses, Vol. I*, Academic Press, New York, **1965**, S. 96.

Reaktionen heterodinuklearer μ -Ethindiyyl-Komplexe von Palladium und Platin: mehrfache und sukzessive Insertion von Isocyaniden

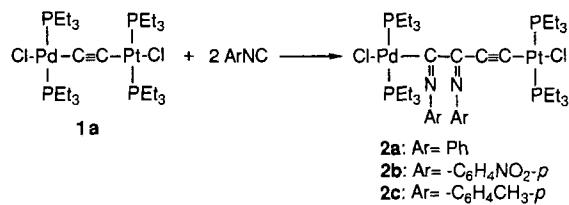
Von Kiyotaka Onitsuka, Takashi Joh und Shigetoshi Takahashi*

Die Insertion von Isocyaniden in Metall-Kohlenstoff-Bindungen von Übergangsmetallkomplexen wurde ausführlich untersucht^[1]. Einige Übergangsmetallkomplexe wie $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ^[2] und Ni^{II} -Verbindungen^[3, 4b] katalysieren die Polymerisation von Isocyaniden; allerdings ist dabei eine lebende Polymerisation recht selten^[4].

Wir berichteten kürzlich über die selektive Insertion von zwei Arylisocyanid-Molekülen in eine der beiden Pd-C-Bindungen von μ -Ethindiyldipalladium-Komplexen^[5] und über die Synthese heterodinuklearer μ -Ethindiyyl-Komplexe von Palladium und Platin^[6]. Wir untersuchten nun die Reaktivität der μ -Ethindiyyl-PtPd-Komplexe gegenüber Isocyaniden und beobachteten, daß mehrfache und sukzessive Insertion der Isocyanide in die Pd-C-Bindungen stattfindet. Der Komplex **1a** lieferte beim Erhitzen mit zwei Äquivalenten Phenylisocyanid in THF unter Rückfluß den orangefarbenen luftbeständigen Komplex **2a** in 94% Ausbeute. Nach den spektroskopischen Daten^[7] handelt es sich bei **2a** um das Produkt einer zweifachen Insertion des Isocyanides in die Pd-C-Bindung von **1a**. Analog reagieren *p*-Nitrophenylisocyanid und *p*-Tolylisocyanid mit **1a** zu **2b** bzw. **2c**.

Bei der Reaktion von **1a** mit zehn Äquivalenten Phenylisocyanid unter den gleichen Bedingungen bleibt kein Isocyanid

zurück, und man erhält den Oligomerkomplex **3**. Die durchschnittliche Molmasse von **3** (durch Dampfdruck-Osmometrie in Benzol bestimmt) beträgt 1850 und entspricht der eines Produktes aus einem Molekül **1a** und zehn Molekülen Phenylisocyanid. Das Intensitätsverhältnis der Signale der

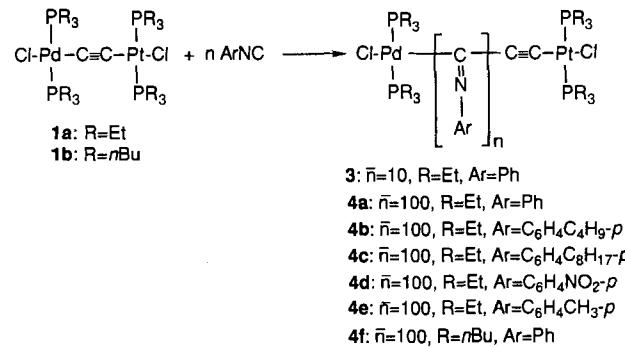


aromatischen Protonen von PhNC zu denen der aliphatischen des Triethylphosphans im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt diese Zusammensetzung. Das IR-Spektrum von **3** zeigt Absorptionen bei 2085 ($\nu_{\text{C} \equiv \text{C}}$) und bei 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), wobei die letztere für Isocyanidpolymere charakteristisch ist^[2, 8]. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum enthält zwei Singulets bei $\delta = 18.8$ und 21.8 , das zweite zeigt Satellitensignale ($J = 2350 \text{ Hz}$) infolge der Kopplung mit dem ^{195}Pt -Kern. Im übrigen ähneln die Spektren von **3** sehr den Spektren von **2a** (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten für **1a**, **2a**, **3** und **7**.

Komplex	IR [cm^{-1}]		$^{31}\text{P-NMR}$ [δ -Werte]	
	$\nu_{\text{C} \equiv \text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	P an Pd	P an Pt ($^{1}\text{J}(^{195}\text{Pt}, \text{P})$)
1a	–	–	22.8	19.6 (2518 Hz)
2a	2090	1575	18.7	21.6 (2331 Hz)
3	2085	1640	18.8	21.8 (2350 Hz)
7	2090	1640	17.6	21.0 [a]

[a] Die Kopplungskonstante konnte wegen Signalverbreiterung nicht exakt bestimmt werden.

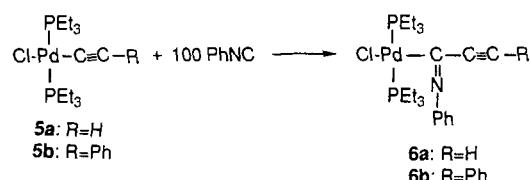


Bei der Umsetzung von **1a** mit 100 Äquivalenten Phenylisocyanid in THF unter Rückfluß wurde nach 20 h ein gelbes Polymer (**4a**) in 92% Ausbeute erhalten. Das IR-Spektrum von **4a** zeigt eine Absorption bei 1660 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$); **4a** ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, so daß keine weitere Charakterisierung vorgenommen werden konnte. In der gleichen Weise wurde **1a** mit 100 Äquivalenten von Arylisocyaniden mit langer Alkylkette wie der *n*-Butyl- und *n*-Octylgruppe umgesetzt, wobei die löslichen Polymere **4b** und **4c** erhalten wurden. Die IR- und NMR-Spektren von **4b** und **4c** bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen, und Gelpermeationschromatographie(GPC)-Analysen mit Polystyrol-Standards ergaben eine sehr enge Molmassenverteilung $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.02$ ($\bar{M}_n = 13\,000$) für **4b** und 1.01 ($\bar{M}_n = 17\,000$) für

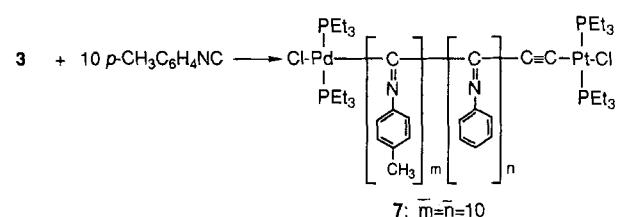
[*] Prof. Dr. S. Takahashi, Dipl.-Chem. K. Onitsuka, Dr. T. Joh
 The Institute of Scientific and Industrial Research
 Osaka University
 Ibaraki, Osaka 567 (Japan)

4c. Demnach handelt es sich hier um lebende Polymerisationen.

1a katalysiert auch die lebende Polymerisation anderer Arylisocyanide. So liefert die Reaktion von **1a** mit *p*-Nitrophenylisocyanid und *p*-Tolylisocyanid die Polymere **4d** bzw. **4e**. Der Komplex **1b** mit dem Tributylphosphanliganden reagiert mit Phenylisocyanid zum Polymer **4f**. Die einfachen Alkinpalladium-Komplexe **5** hingegen liefern selbst bei der Umsetzung mit 100 Äquivalenten Phenylisocyanid keine Polymere, sondern nur die Einfach-Insertionskomplexe **6**, woraus die wichtige Rolle des Pt-Zentrums in **1** für die mehrfache Insertion der Isocyanide folgt.



Daß es sich bei der Reaktion von **1a** mit Isocyaniden um eine lebende Polymerisation handelt, wurde durch weitere Experimente nachgewiesen. Die Komplexe **2a** und **3** initiieren ebenfalls die Polymerisation von Isocyaniden. Zum Beispiel entstand bei der Umsetzung von **2a** mit 100 Äquivalenten Phenylisocyanid in THF unter Rückfluß Polymer **4a** quantitativ, und die Reaktion von **3** mit 10 Äquivalenten *p*-Tolylisocyanid ergab ein lösliches Blockcooligomer **7**, dessen Struktur durch ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren identifiziert wurde.



Kürzlich wurde über eine lebende Polymerisation von Alkylisocyaniden mit $\{(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{OC(O)CF}_3)_2\}$ als Katalysator berichtet^[4b]. Die dabei erhaltenen Polymere haben eine etwas breitere Molmassenverteilung ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.1-1.6$). Unsere Katalysatoren sind bei Arylisocyaniden aktiv und liefern Polymere mit einer engen Molmassenverteilung. Alle Komplexe **2** sowie die Oligo- und Polyisocyanidkomplexe **3**, **4** und **7** haben die aktive Endgruppe $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}$, so daß sie noch „lebend“ sind und weitere Isocyanide inserieren können. Folglich eignen sie sich ebenso wie Komplex **1** für die lebende Polymerisation von Isocyaniden zu Polymeren mit definierter Zusammensetzung, Molmasse und Sequenz.

Eingegangen am 2. Januar 1992 [Z 5104]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 141399-20-4; **1b**, 141399-21-5; **2a**, 141399-23-7; **2b**, 141399-24-8; **2c**, 141399-25-9; **5a**, 141399-26-0; **5b**, 55801-97-3; **6a**, 141399-22-6; **6b**, 135757-36-7; *p*PhNC, 931-54-4; *p*-C₄H₉C₆H₄NC, 141399-15-7; *p*-C₆H₅C₆H₄NC, 141399-16-8; *p*-O₂NC₆H₄NC, 1984-23-2; *p*-CH₃C₆H₄NC, 7175-47-5.

[1] Siehe z.B.: a) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 225; b) P. M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 21; c) E. Singleton, E. H. Oosthuizen, *ibid.* **1983**, *22*, 209.

[2] Y. Yamamoto, T. Takizawa, N. Hagiwara, *Nippon Kagaku Zasshi* **1966**, *87*, 1355.

- [3] W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30.
- [4] a) Y. Itoh, E. Ihara, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6446; b) T. J. Deming, B. M. Novak, *Makromolecules* **1991**, *24*, 6043.
- [5] K. Onitsuka, H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1531.
- [6] K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1179.
- [7] Spektroskopische Daten von **2a**: IR- und ^{31}P -NMR-Daten siehe Tabelle 1; FAB-MS: m/z 1076; ^{13}C -NMR: $\delta = 195.02$ (s, $\equiv\text{C}-\text{C}(=\text{NPh})-$), 158.24 (s, $-\text{C}(=\text{NPh})-\text{Pd}$), 99.09 (t, $^2J(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz, $\text{Pr}-\text{C}\equiv\text{C}$) mit begleitenden Satellitensignalen ($^1J(^{195}\text{Pt},\text{C}) = 1439$ Hz, 98.46 (s, $\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}$) mit begleitenden Satellitensignalen ($^2J(^{195}\text{Pt},\text{C}) = 408$ Hz).
- [8] F. Millich, R. G. Sinclair, *J. Polym. Sci. Part C* **1968**, *22*, 33.

Photoselektive Prozesse in Cyclooctaschwefel-Schichten: Desorption contra Polymerisation**

Von Jens Geyer, Heinrich Stülpnagel und Klaus Rademann*

Die Photolyse von Cyclooctaschwefel ist bei verschiedenen Temperaturen und Wellenlängen untersucht worden. Zur bekannten Photochemie des Schwefels unter dem Einfluß von UV-Licht im Bereich von 250 bis 400 nm gehören das Auftreten von Schwefel-Radikalen während der Bestrahlung und die Polymerisation von S_8 ^[1-6]. Wir berichten hier über die Wellenlängenabhängigkeit der Polymerisation des Schwefels. Im Mittelpunkt steht jedoch die erstmalige Beobachtung der lichtstimulierten Desorption einer dünnen Cyclooctaschwefel-Schicht im Hochvakuum ($\lambda = 255$ nm). Aufgrund des beobachteten Zusammenhangs zwischen Lichtintensität und Desorptionsgeschwindigkeit konnte ein rein thermischer Desorptionsprozeß bei einer Wellenlänge von 255 nm ausgeschlossen werden.

Die Schwefelschicht ($d = 100$ bis 700 nm) wurde in einer Hochvakuumapparatur ($p = 4 \times 10^{-6}$ bis 1×10^{-7} mbar) mit einem S_8 -Molekularstrahl auf einer polykristallinen Goldoberfläche ($T = +20$ bis -50°C) erzeugt. Diese ist Bestandteil des Meßkopfes des Schichtdickenmonitors (Quarzmikrowaage).

Der Schwefelkondensat als unterkühlte Flüssigkeit, die sich oberhalb $-35 \pm 2^\circ\text{C}$ unabhängig vom untersuchten Substrat (Quarzglas, Korund, Gold, Edelstahl) in Form von Tröpfchen niederschlägt^[7,8]. Unterhalb dieser Temperatur bildet sich ein zusammenhängender Film, da die unterkühlte Schwefelschmelze dann im Glaszustand vorliegt^[9]. Früher wurde als Glas-Übergangstemperatur von Schwefel -29°C ^[10] und -30°C ^[11] angegeben^[12].

Für die aus Tröpfchen bestehende Schwefelschicht konnte aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeit der thermischen Desorption von der Temperatur eine Aktivierungsenthalpie von 68 kJ mol^{-1} für die Verdampfung errechnet werden (Ford und La Mer^[13] berichten über eine Verdampfungsenthalpie von 78 kJ mol^{-1} für eine unterkühlte Schwefelschmelze). Thermische Desorption konnte bei dem zusammenhängenden, glasförmigen Film unterhalb -36°C nicht beobachtet werden.

An dem Tröpfchenfilm (vgl. ^[7,8]) konnte erstmals lichtstimulierte Desorption nachgewiesen werden (Abb. 1). Untersucht wurde die Wellenlängenabhängigkeit der lichtstimu-

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Rademann, J. Geyer
FB 14, Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg
H. Stülpnagel
Max-Planck-Institut für Quantenoptik
W-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der German-Israeli Foundation (GIF) gefördert.