

Darstellung von Oligomeren des 1,2-Di(4-pyridyl)äthylens

Preparation of Oligomers of 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene

HANS-G. BIEDERMANN und ALOIS HELF

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **29b**, 133 [1974]; eingegangen am 20. August 1973)

1,2-Di(4-pyridyl)ethylene, oligomers

Abkürzungen: DPÄ = 1,2-Di(4-pyridyl)äthylen.

Kürzlich berichteten wir über Metallkomplexe des Pyridyl-4-diazomethans, von denen sich einige als geeignet erweisen könnten, das Pyridyl-4-diazomethan zum Poly(4-pyridyl)methamer zu polymerisieren^{1,2}. Gleichzeitig versuchten wir die Darstellung dieses Polymeren über die direkte Polymerisation des 1,2-Di(4-pyridyl)äthylens. LONGI *et al.* berichteten über ein Co-Polymerisat von Vinylpyridinen mit 1-(2-pyridyl)2-(3-pyridyl)äthylen³, doch konnten wir auf diese Weise keine Verknüpfung von DPÄ-Molekülen erhalten. Sämtliche anionisch, kationisch, radikalisch und mit Ziegler-Natta-Verbindungen initiierten, bzw. katalysierten Polymerisationsansätze brachten nicht das gewünschte Ergebnis⁴.

Erst Versuchsansätze der reinen Substanz im Bombenrohr bei hohen Temperaturen führten neben geringen Anteilen an Pyridin und Picolin zu Produkten, die durch eine Verknüpfung von DPÄ-Bausteinen zustande kamen. Wir konnten auf diese Weise erstmals Oligomere des DPÄ mit wechselndem Vernetzungsgrad darstellen.

Charakteristisch für das Auftreten von DPÄ-Verknüpfungen ist das Verschwinden der C-H-wagging-Schwingung bei 980 cm⁻¹ beim Übergang vom *trans*-DPÄ zu oligomeren, bzw. polymeren Produkten. Das Fehlen eines definierten Schmelzpunktes des Reaktionsproduktes, sowie die zum Monomeren veränderten Lösungseigenschaften zeigen ebenfalls eine Polymerisation an.

Molekulargewichtsbestimmungen der in Äthanol löslichen Anteile des Pyrolyseproduktes nach der Siedemethode lassen auf einen Polymerisationsgrad von ca. 6–10 Einheiten schließen, d.h. es konnten auf diese Weise Oligomere des DPÄ erhalten werden.

Obwohl nach LESKA im DPÄ die Bindungsordnungen der C-Atome der Äthylengruppe sehr unter-

schiedlich zu denen der Pyridinringe sind⁵, d.h. es liegt kein völlig durchkonjugiertes System vor, kommt es im Temperaturbereich der Polymerisation bereits zur Cracking vereinzelter Pyridinringe, deren konjugierte Doppelbindungen enthaltende Bruchstücke in das Polymere eingebaut werden. Dies weist eindeutig darauf hin, daß hauptsächlich sterische Gründe und der völlig unpolare Charakter der Äthylengruppe (Symmetrie: C_{2h}) für das inerte Verhalten gegenüber Polymerisationsversuchen verantwortlich sind. Sämtliche in Äthanol unlöslichen, in Säuren ziemlich leicht löslichen Produkte stellen vernetzte Strukturen mit stark wechselnden Anteilen eingebauter Bruchstücke von aufgebrochenen Pyridinringen dar. Im IR-Spektrum sind diese Bruchstücke deutlich durch eine Schulter bei 1645 cm⁻¹ zu erkennen⁶.

Experimentelles

Das reine, zweimal sublimierte, DPÄ wird im Hochvakuum (0,1 Torr) in eine dickwandige Glasampulle eingeschmolzen. Diese wird in ein Metallbombenrohr gebracht und in einem regelbaren Ofen etwa 3 h auf der gewünschten Temperatur gehalten.

Ab 350 °C kann neben unumgesetzten Monomeren auch etwas oligomeres Produkt erhalten werden. Bei 360 °C ist das Verhältnis Oligomeres zu unlöslichen Produkten fast ganz auf der Seite des Oligomeren; bei weiter steigender Reaktionstemperatur bis 400 °C ändert sich dies stetig zu unlöslichen Produkten.

Die Reinigung der Produkte erfolgte durch wiederholtes Umfällen der äthanolischen Lösungen in Äther. Auch die mehrmals umgefällten Oligomere haben eine dunkelbraune Färbung, was, wie die Werte der Elementaranalyse, auf eingebaute Bruchstücke von geackten Pyridinringen hinweist.

Analyse

Ber. C 79,12	H 5,49	N 15,38,
Gef. C 77,10	H 5,86	N 14,70.

¹ H. G. BIEDERMANN u. H. G. SCHMID, Z. Naturforsch., im Druck.

² H. G. BIEDERMANN u. H. G. SCHMID, Z. Naturforsch., im Druck.

³ P. LONGI, U. NORDIO u. E. PELLINO, Ital. 726, 445 [1964]; C. A. **69**, 36605q [1968].

⁴ Für die Durchführung der Polymerisationsversuche mit Ziegler-Natta-Katalysatoren sei Herrn Dipl.-Chem. R. RÖTTLER vom Institut für Technische Chemie an der Techn. Universität München recht herzlich gedankt.

⁵ J. LESKA, Mh. Chem. **98**, 151 [1967].

⁶ V. A. KABANOV, V. P. ZUBOV, V. P. KOVALEVA u. V. A. KARGIN, J. Polym. Sci. C, **4**, 1009 [1963].