

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Ein-sendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzu-teilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vor-dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Aus-druck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Lösliche Metallkomplexe von Polymeren zur Katalyse^[**]

Von Ernst Bayer und Volker Schurig^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 70. Geburtstag gewidmet

Homogene Katalysatoren weisen gegenüber heterogenen Katalysatoren oft höhere Substratselektivität, bessere Repro-

duzierbarkeit und Reaktivität unter milderer Bedingungen auf. Die Übertragung der homogenen Katalyse in den technischen Maßstab und die allgemeine Anwendung im Labor bereiten jedoch in vielen Fällen Schwierigkeiten, da sich die niedermolekularen Reaktionsprodukte von den niedermolekularen homogenen Katalysatoren nur mit größerem Aufwand oder mit Verlusten trennen lassen und eine kontinuierliche Reaktionsführung nur schwer möglich ist. Man hat zur Umge-

hung dieser Schwierigkeiten homogene Katalysatoren „heterogenisiert“, das heißt an anorganische Trägermaterialien oder organische Polymere gebunden^[1–4]. Mit diesen Katalysatoren lassen sich zwar Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt vom Katalysator trennen, aber es handelt sich nicht mehr um homogene Reaktionen. Bei unlöslichen Polymeren als Trägern ist zudem die unterschiedliche Zugänglichkeit der katalytischen Funktionen nachteilig.

Es erschien uns deshalb sinnvoll, lösliche Metallkomplexe von Polymeren zur Katalyse zu verwenden und sie von Ausgangsmaterial und Syntheseprodukten aufgrund der Molekulargewichtsdifferenz zu trennen. Als Trennverfahren kommen Fällung, Gelfiltration und Membranfiltration in Frage.

Als Polymere verwenden wir funktionalisierte lösliche Polystyrole (Abkürzung \textcircled{P}), Polyäthylenglykole, Polyvinylpyrrolidinone oder Polyvinylchloride^[5]. Unvernetztes lineares Polystyrol (\overline{M}_n 100000) wurde chlor-methyliert und mit Kaliumdiphenylphosphid zu löslichen Poly-diphenyl(styrylmethyl)phosphanen (1a)–(1c) (Tabelle 1) umgesetzt^[1–4]. Durch Anlagerungs- oder Ligandenaustauschreaktionen mit Übergangsmetallderivaten wurden die löslichen makromolekularen Metallkomplexe (2)–(7) dargestellt, welche die homogene Hydrierung oder Hydroformylierung von Alkenen unter milden Bedingungen katalysieren (Tabelle 1).

Zur Trennung der Katalysatoren von den Produkten diente die kontinuierliche oder diskontinuierliche Membranfiltration. Der lösliche Katalysator verbleibt quantitativ im Retenat und kann wieder verwendet werden. Statt durch Membranfiltration konnten die Katalysatoren auch durch Fällung mit n-Hexan abgetrennt werden. Die Präzipitate behielten sowohl

Tabelle 1. Darstellung und katalytische Eigenschaften löslicher makromolekularer Übergangsmetallkomplexe (2)–(7). \textcircled{P} = Lösliches, phosphanfunktionalisiertes Polystyrol.

\textcircled{P} [a]	Metallausgangs- verbindung	Lösungsmittel, Reaktionsbe- dingungen	Makromolekularer löslicher Metall- komplex	Katalytische Eigenschaften [b]
(1a)	$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$	Benzol 24 h, 22°C	(2), $\text{Rh}(\text{CO})\textcircled{P}(\text{acac})$	H_2/CO (80 atm/80°C)
(1c)	$\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$	Benzol 24 h, 22°C	(3), $\text{Rh}(\text{CO})_2\textcircled{P}\text{Cl}$	H_2 (85°C)
(1b)	$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$	Benzol 24 h, 22°C	(4), $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\textcircled{P}\text{Cl}$	H_2 (22°C)
(1b)	$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	Benzol 24 h, 22°C	(5), $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\textcircled{P}$	H_2/CO (22°C)
(1a)	$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	Dioxan 24 h, 85°C	(6), $\text{PdCl}_2\textcircled{P}_2$	H_2 (22°C)
(1c)	$\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$	Dioxan 24 h, 85°C	(7), $\text{PtCl}_2\textcircled{P}_2$	H_2 (22°C)

[a] (1a) enthält 2,59 % Cl und 0,45 % P; (1b) enthält <0,05 % Cl und 2,42 % P; (1c) enthält 1,90 % P.

[b] H_2 : homogene Hydrierung von Monoalkenen, H_2/CO : homogene Hydroformylierung von Monoalkenen.

ihre ursprünglichen Löslichkeitseigenschaften als auch – nach Wiederauflösung – ihre katalytische Aktivität.

Katalytische Hydrierung mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\textcircled{P}\text{Cl}$ (4)

128 mg (1b) und 15 mg $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ ^[6] ($\text{Rh}:\textcircled{P}=1:6$) wur-

den 24 h bei 22°C unter N_2 in 35 ml Benzol gerührt. Die gelbbraune Lösung wurde in eine Membranfiltrationszelle (Eigenbau aus Glas und Teflon) überführt und zur Entfernung der niedermolekularen Bestandteile mit 150 ml Benzol membranfiltriert (Polyamidmembran^[7] der Ausschlußgrenze \overline{M}_n 10000, \varnothing 75 mm, 85 ml/h bei 2 atm N_2). Im farblosen Filtrat konnte ausgetauschtes Triphenylphosphan massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Mit dem im gelben

[*] Prof. Dr. E. Bayer und Priv.-Doz. Dr. V. Schurig
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
74 Tübingen I, Auf der Morgenstelle 18

[**] Vorgetragen beim Symposium on Metal Carbonyl Chemistry, Ettal, 21. 27. Juli 1974.

Retendat zurückgehaltenen makromolekularen Katalysator (4) wurden 200 µl 1-Penten bei 22°C und 1 atm H₂ hydriert (50%-Umsatz; 3 h). Nach 24 h wurde die Reaktionslösung mit 150 ml Benzol membranfiltriert. Im farblosen Filtrat ließ sich gaschromatographisch als einziges Produkt n-Pentan bestimmen. Der quantitativ im Retendat zurückgehaltene Katalysator wurde fünfmal zur Hydrierung von 1-Penten recycelt. Die homogene katalytische Hydrierung von *cis*- und *trans*-2-Penten führte bei längeren Reaktionszeiten ebenfalls quantitativ zu n-Pentan.

Katalytische Hydroformylierung mit RhH(CO)(PPh₃)₂ (5)

256 mg (1b) und 30 mg RhH(CO)(PPh₃)₃^[8] (Rh:Ⓟ=1:6) wurden 24 h bei 22°C unter N₂ in 35 ml Benzol gerührt. Die tiefgelbe Lösung wurde mit 150 ml Benzol membranfiltriert. Mit dem zurückgehaltenen Katalysator (5) konnten 400 µl 1-Penten bei 22°C mit 1 atm H₂/CO (1:1) zu C₆-Aldehyden hydroformyliert werden. Nach 72 h wurde die Reaktionslösung mit 150 ml Benzol membranfiltriert. Im farblosen Filtrat ließen sich gaschromatographisch n-Hexanal (77%) und Methylpentanal (23%) bestimmen. Es wurde weder Olefinhydrierung oder -isomerisierung noch das Auftreten von C₆-Alkoholen festgestellt. Der im Retendat zurückgehaltene Katalysator wurde zweimal recycelt (1-Penten, 24 h: n-Hexanal (77%) und Methylpentanal (23%); 1-Hexen, 24 h: n-Heptanal (78%) und Methylhexanal (22%)).

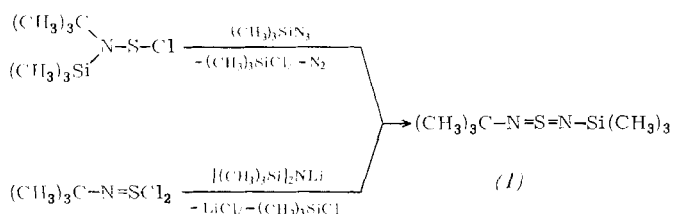
Eingegangen am 18. Februar 1975,
in gekürzter Form am 27. März 1975 [Z 223]

- [1] J. Manassen, Chim. Ind. (Milan) 51, 1058 (1969); Isr. J. Chem. Suppl. Proc. Isr. Chem. Soc. 8, 5 (1970).
- [2] W. O. Haag u. D. D. Whitehurst in J. W. Hightower: Proc. 5th Internat. Congr. on Catalysis, 1972, Miami Beach, Florida. North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1973, Referat 29-465; Belg. Pat. 721 686 (1969).
- [3] K. G. Allum, R. D. Hancock, S. McKenzie u. R. C. Pitkethy in J. W. Hightower: Proc. 5th Internat. Congr. on Catalysis, 1972, Miami Beach, Florida. North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1973, Referat 30-477; Belg. Pat. 739 607 (1969).
- [4] R. H. Grubbs u. L. C. Kroll, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3062 (1971).
- [5] E. Bayer u. V. Schurig, DOS 2326 489 (1974).
- [6] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711.
- [7] Bezugsquelle: Firma Berghof GmbH, 7401 Tübingen-Lustnau.
- [8] C. K. Brown u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1970, 2753.

Synthese des Tetraschwefelpentanitrid-Anions

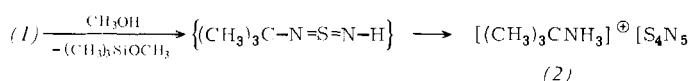
Von Otto J. Scherer und Gotthelf Wolmershäuser^[*]

Im Gegensatz zu den gut untersuchten neutralen und kationischen binären Schwefel-Stickstoff-Verbindungen^[1] sind entsprechende anionische Spezies kaum erforscht^[1, 2]. Ausgehend von *N*-Trimethylsilyl-*N'*-tert.-butyl-schwefel(IV)diimid (1), das wie folgt erhältlich ist,



kann durch dessen Methanolyse nach^[5]

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. G. Wolmershäuser
Fachbereich Chemie der Universität
675 Kaiserslautern, Postfach 3049



das Tetraschwefelpentanitrid-Anion als tert.-Butylammonium-Salz (2) synthetisiert werden.

(1): gelbe Flüssigkeit; ¹H-NMR (10proz. Lösung in CCl₄, TMS int.): δCH₃Si = -0.20 (s), δCH₃C = -1.47 ppm (s); IR (Film): ν_{NSN} = 1105 und 1035 cm⁻¹.

(2), das gelbe Kristalle bildet, die in unpolaren organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Dimethylsulfoxid gut, in Methanol^[6] sehr gut löslich sind, wurde durch vollständige Elementaranalyse, Leitfähigkeitsmessung, Massen-, ¹H-NMR- und ¹⁴N-NMR-Spektrum charakterisiert. In Methanol sowie Dimethylsulfoxid weist das Salz (2) eine etwas größere Leitfähigkeit auf als [(CH₃)₃CNH₃]⁺Cl⁻. Molekulargewicht (osmotrisch in Methanol): 172. Massenspektrum (70 eV): m/e = 199 (0.5%, S₄N₅H), 198 (1.5, S₄N₅), 184 (1), 138 (6), 92 (18), 78 (9), 76 (18), 64 (30), 62 (11), 59 (5), 58 (99), 57 (7), 48 (5), 47 (9), 46 (75), 44 (14), 42 (16), 41 (25), 39 (7), 35 (8), 32 (19), 30 (9), 29 (6), 28 (100), 27 (12), 18 (17), 17 (9), 16 (6), 15 (9), 14 (5); alle anderen Linien < (5). Im ¹H-NMR-Spektrum (gemessen in [D₆]-DMSO) treten zwei Signale, Flächenverhältnis 1:3, auf. Das ¹⁴N-NMR-Spektrum (in DMSO, NO₃⁻ ext.)^[9] zeigt ein breites Signal (Δh_{1/2} ≈ 1600 Hz) bei δ = -306 ppm.

Aus einer Äthanol-Lösung von (2) läßt sich mit NaOC₂H₅/C₂H₅OH in ca. 80proz. Ausbeute Na⁺[S₄N₅]⁻ als gelbes Pulver ausfällen. Das Natrium-Salz, charakterisiert durch vollständige Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum, ist in Dimethylsulfoxid, Methanol und Äthanol geringfügig löslich. Bei ca. 180°C (ab ca. 150°C beginnt Dunkelfärbung und teilweises Sintern) sowie bei Druckeinwirkung explodiert die Substanz^[11]. IR-Spektrum (KBr, 4000-300 cm⁻¹): 1040 m, 950 sst, 915 sst, 885 Sch, 745 st, 725 s, 700 st, 665 sst, 635 s, 600 sst, 530 sst, 505 st, 440 sst, 410 st, 335 s, 305 m. Massenspektrum (70 eV): m/e = 92 (2.5%, S₂N₂), 78 (2, S₂N), 64 (100, S₂), 46 (7, SN), 32 (16, S), 28 (36, N₂).

Von den für das Anion wahrscheinlichsten Strukturalternativen (A) und (B) favorisieren wir (A)^[10].



Dieser Strukturtyp^[11] entspräche formal einem S₄N₄-Molekül, bei dem ein zusätzliches N-Atom in eine transannuläre S—S-Bindung eingeschoben ist^[13].

Arbeitsvorschrift:

(1): 134.9 g (0.836 mol) [(CH₃)₃Si]₂NH in 800 ml Pentan werden mit 513 ml (0.836 mol) n-C₄H₉Li-Hexan-Lösung metalliert und so unmittelbar unter Rühren bei -78°C zu 145.5 g (0.836 mol) (CH₃)₃CNSCl₂ in 1500 ml Pentan getropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur (ca. 12 h) wird über eine G3-Fritte filtriert, das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und über eine Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Ausbeute 131 g (82%); K_p = 47-50°C/5 Torr.

(2): Zu 38.0 g (0.2 mol) (1) in 50 ml Benzol gibt man 6.4 g (0.2 mol) Methanol und rührt die Lösung langsam 14 Tage bei Raumtemperatur (dabei entweicht Stickstoff!). Nach Filtration (G3-Fritte) wird das feste Reaktionsprodukt solange mit Benzol gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Die gelben Kri-