

- [79] G. H. Cookson, C. Rimington, *Biochem. J.* 57, 476 (1954).  
 [80] D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2605 (1960).  
 [81] B. Franck, A. Rowold, Ch. Wegner, H.-G. Eckert, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* 273, 181 (1976).  
 [82] B. Franck, Ch. Wegner, *Angew. Chem.* 87, 419 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 423 (1975); R. Steinkamp, Dissertation, Universität Münster 1978.  
 [83] F. Grubenbecher, Dissertation, Universität Münster 1978.  
 [84] G. Sawitzki, H.-G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 88, 616 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 552 (1976).  
 [85] S. L. Miller, *Science* 117, 528 (1953).  
 [86] K. Dose, H. Rauchfuß, *Chemische Evolution und der Ursprung lebender Systeme*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1975, S. 87.  
 [87] B. Franck, *Chem. Ber.* 93, 446 (1960).  
 [88] E. Pfeil, H. Rückert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 641, 121 (1961).  
 [89] A. A. Akhrem, Y. A. Titov: *Total Synthesis of Steroids*. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1969, S. 8.

## Dreiphasen-Katalyse

Von Steven L. Regen<sup>[\*]</sup>

**Neue synthetische Methoden (27)**

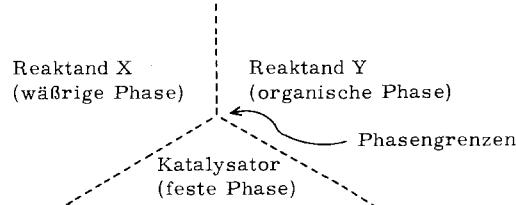
Die vor kurzem eingeführte Dreiphasen-Katalyse (TPC) ist eine spezielle Form der heterogenen Katalyse: Der Katalysator, das Substrat und das Reagens liegen jeweils in gesonderten Phasen vor. Auf dieser Grundlage wurden neue Syntheseverfahren entwickelt, bei denen Reaktionen in wäßrig-organischen Zweiphasensystemen durch feste Katalysatoren in Gang gebracht werden. Obwohl die TPC erst am Anfang ihrer Entwicklung steht, lässt sich schon heute eine große Anwendungsbreite abschätzen. Vom mechanistischen Verständnis der sehr komplexen katalytischen Systeme ist man aber noch weit entfernt; um die Beziehungen zwischen TPC, Phasentransfer-Katalyse, micellarer Katalyse und Grenzflächenkatalyse zu klären, sind eingehende Untersuchungen erforderlich.

### 1. Einleitung

Eine immer wiederkehrende wichtige Aufgabe für den synthetisch arbeitenden Chemiker ist die wirkungsvolle Durchführung einer Reaktion zwischen einem wasserlöslichen Reagens und einem wasserunlöslichen Substrat. Versucht man in einem wäßrig-organischen Gemisch zu arbeiten, so beobachtet man gewöhnlich nur geringe Reaktionsgeschwindigkeiten, da die Konzentration mindestens des einen Stoffes in der Gegenphase (oft aber beider Stoffe jeweils in der anderen Phase) sehr niedrig ist. Gelegentlich kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch intensives Rühren erhöht werden; durch den vergrößerten Oberflächenkontakt zwischen den Schichten steigt der Anteil der Reaktion an der Grenzfläche<sup>[1]</sup>. Alternativ kann man die Reaktionsgeschwindigkeit durch ein Cosolvans steigern, das das System partiell oder vollständig homogenisiert und dadurch die wirksame Konzentration der Reaktanden erhöht. Allerdings ist das organische Substrat in Gegenwart dieses dritten Lösungsmittels nicht nur für das Reagens, sondern auch für das Wasser leichter zugänglich, und ein konkurrierender hydrolytischer Reaktionsweg könnte eventuell zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Zudem sind die Aufarbeitung und die Isolierung des Endprodukts durch das Cosolvans erschwert. Schließlich muß erwähnt werden, daß sich lösliche Ammonium- und Phosphoniumsalze<sup>[2]</sup>, Kronenether<sup>[3]</sup>, Cryptanden<sup>[4]</sup> und oberflächenaktive Stoffe<sup>[5]</sup> als äußerst nützliche Katalysatoren für Reaktionen in wäßrig-organischen Zweiphasensystemen erwiesen haben. Das Interesse an solchen Phasentransfer-Katalyse-Techniken und ähnlichen katalytischen Zweiphasenprozessen nimmt weiter zu<sup>[6]</sup>; da dieses Thema aber vor kurzem in mehreren Übersichten behandelt worden ist, wird es hier nicht diskutiert<sup>[7]</sup>.

### 2. Das Konzept der Dreiphasen-Katalyse (TPC)

Nach unserer Ansicht sollte eine Technik, die unlösliche Katalysatoren zur Beschleunigung von Reaktionen in wäßrig-organischen Zweiphasensystemen verwendet, nicht nur eine interessante Möglichkeit sein, sondern auch eine Basis für synthetische Methoden bilden, die mit den etablierten Methoden konkurrieren oder diese sogar übertreffen (Schema 1).



Schema 1. Dreiphasen-Katalyse.

Die sofort erkennbaren Vorteile dieser Verfahrensweise sind 1. vereinfachte Aufarbeitung und 2. leichte und quantitative Rückgewinnung des Katalysators. Aus industrieller Sicht erscheint die TPC von vornherein sehr attraktiv, da niedrige Energie- und Investitionskosten zu erwarten sind. Weiterhin böte sich die Technik für kontinuierliche Verfahren an.

### 3. Entwicklung der Dreiphasen-Katalysatoren

Vernetzte Polystyrolharze und Silicagel sind häufig verwendet worden, um synthetisch wichtige Katalysatoren oder Reagenzien durch chemische Bindung an diese festen Träger unlöslich zu machen<sup>[8]</sup>. Auch alle bisher eingeführten Dreiphasen-Katalysatoren basieren auf diesen beiden Materialien. Für die folgende Diskussion haben wir die Dreiphasen-Katalysatoren nach ihren aktiven Gruppen in drei Kategorien unterteilt: 1. Ionenaustauschende Gruppen, 2. Kronenether und Cryptanden, 3. Cosolventien.

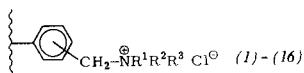
[\*] Prof. Dr. S. L. Regen  
 Department of Chemistry, Marquette University  
 Milwaukee, Wisconsin 53233 (USA)

### 3.1. Katalysatortypen

#### 3.1.1. unlöslich gemachte Ammonium- und Phosphoniumsalze

Die Durchführbarkeit einer TPC-Reaktion wurde zuerst am Beispiel der Reaktionen zwischen Natriumcyanid und 1-Brom- oder 1-Chloroctan in Wasser/Benzol in Gegenwart eines vernetzten Polystyrols (1) mit quartären Ammoniumgruppen demonstriert (vgl. Schema 2)<sup>[9, 10]</sup>. Bei Kontrollexperimenten in Abwesenheit von (1) oder in Gegenwart des nicht funktionalisierten Polymers fand keine Reaktion statt. (1) löst sich in dem Medium nicht und zersetzt sich auch nicht zu einem löslichen Katalysator. Abbildung 1 zeigt die Versuchsanordnung (schematisch). Anschließend wurde eine Serie weiterer, an Polystyrol verankerter Katalysatoren (2)–(16) synthetisiert und auf ihre Eignung als Dreiphasen-Katalysatoren für die Reaktion von Natriumcyanid mit 1-Bromoctan geprüft (Tabelle 1)<sup>[11]</sup>.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Katalysatoraktivität bei der Dreiphasenreaktion (a) von der Struktur des Trägerharzes [11]. DVB = Divinylbenzol.



Katalysator	Polystyrol-Skelett	DVB [%]	Ring-Subst. [%]	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	k [s <sup>-1</sup> ] [a]
(1)	mikroporös	2	10	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2.2
(2)			1			1.9
(3)			21			2.2
(4)			10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3.0
(5)			46			0.015
(6)			76			≤ 0.015
(7)			10	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	4.4
(8)			10	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	3.0
(9)			9	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	3.7
(10)			8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.5
(11)			9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.6
(12)			8	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	1.1
(13)	mikroporös	1	10	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2.2
(14)	mikroporös	4	9			2.7
(15)	makroporös	8	8			0.22
(16)	„Popcorn“		10			2.5

[a] Beobachtete Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung geteilt durch molare Menge der quartären Ammoniumgruppen.

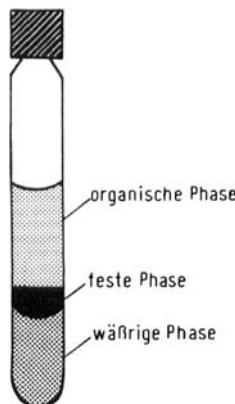
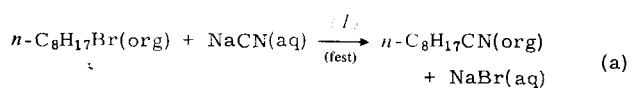
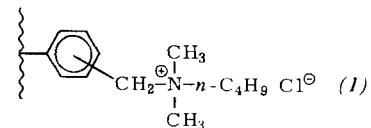


Abb. 1. Versuchsanordnung für die dreiphasen-katalytische Reaktion von Natriumcyanid (in Wasser) mit 1-Bromoctan (in Benzol); Katalysator: (1). Corning-Kulturröhrchen No. 9826 mit organischer, fester und wässriger Phase.

Aus diesen Untersuchungen wurde Folgendes geschlossen:

- Bei einer Ring-Substitution von 8–10% ist die Katalysatoraktivität weitgehend unabhängig von der Struktur der

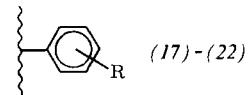


Schema 2. Mikroporöses Polystyrolharz (1), mit 2% Divinylbenzol vernetzt, 10% Ring-Substitution, als Katalysator der Dreiphasenreaktion (a).

quartären Ammoniumgruppe und der Art des verwendeten Polystyrolträgers (mikroporös, makroporös oder „Popcorn“).

- Kommerzielle Ionenaustauscherharze, die in Wasser stark quellen und die schlecht oder gar nicht mit organischen Solventien verträglich sind, scheinen sehr schlechte Dreiphasen-Katalysatoren zu sein. Beispielsweise war das kommerzielle Harz Bio-Rad AG1-X2, dessen Grundstruktur mit der von (6) beinahe übereinstimmt, überhaupt nicht katalytisch aktiv.

Cinquini et al.<sup>[12]</sup> prüften die Harze (17)–(22) in ähnlicher Weise auf ihre Verwendbarkeit für die Umwandlung von 1-Bromoctan in 1-Iodoctan oder Octancarbonitril im System Toluol/Harz/Wasser. Dabei hatten die Polymer-gebundenen Phosphoniumsalze eine größere Aktivität als die entsprechenden Ammoniumsalze. Alle Dreiphasenreaktionen dieser Versuchsserie verliefen langsamer als die entsprechenden Umsetzungen unter Verwendung eines normalen Phasentransfer-Katalysators. Außerdem erwies sich die Vernetzungsdichte des Trägers als wichtig: Stärkere Vernetzung führte zu geringerer Aktivität des Katalysators.



Mikroporöses Polystyrolharz, mit 2% Divinylbenzol vernetzt

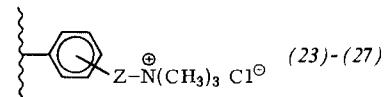
(17), R = CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>⊖</sup>; 50% Ring-Substitution

(18), R = CH<sub>2</sub>N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>⊖</sup>; 7% Ring-Substitution

(19), R = CH<sub>2</sub>N(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>⊖</sup>; 10% Ring-Substitution

(20)–(22), R = CH<sub>2</sub>N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>⊖</sup>; 7, 10 bzw. 50% Ring-Substitution

Brown und Jenkins<sup>[13]</sup> synthetisierten die Harze (23)–(27) und verwendeten sie als Dreiphasen-Katalysatoren bei der C-/O-Alkylierung von 2-Naphtholat mit Benzylbromid [Reaktion (b)].



Katalysatoren auf Polystyrolbasis; mikroporöse Katalysatoren mit 2% Divinylbenzol vernetzt

(23), Z = CH<sub>2</sub>OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>; 98% Ring-Substitution, mikroporös

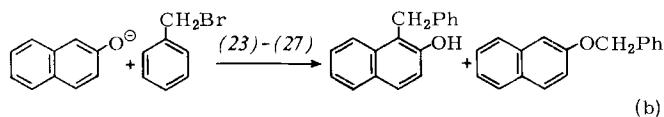
(24), Z = CH<sub>2</sub>OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>; 46% Ring-Substitution, Rohm and Haas XE 305, makroporös

(25), Z = CH<sub>2</sub>OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; 100% Ring-Substitution, mikroporös

(26), Z = CH<sub>2</sub>OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; 40% Ring-Substitution, Rohm and Haas XE 305, makroporös

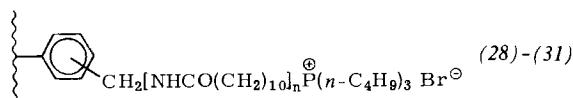
(27), Z = CH<sub>2</sub>; Ring-Substitution unbekannt, mikroporös

Eine Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette zwischen dem Träger und den Oniumgruppen verbesserte die Ausbeute an O-Alkylprodukt deutlich. Die Harze mit größeren Hohl-

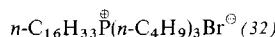


räumen waren aktiver als die mikroporösen Harze. Die Katalysatoren (23) und (24) ließen sich auch für den Cyanidaustausch [Gl. (a)] verwenden.

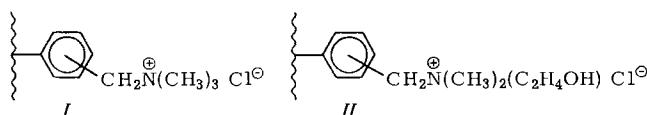
In einer systematischen Untersuchung prüften Molinari et al.<sup>[14]</sup> den Einfluß der Länge der Verbindungskette zwischen Polystyrol und Phosphoniumgruppen auf die Katalysatoraktivität. Dazu wurden die Harze (28)–(31) synthetisiert und als Katalysatoren der Austauschreaktionen zwischen 1-Bromoctan und Iodid oder Thiophenolat getestet. Die Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeiten war (31) > (30) > (29) > (28). Die beim Harz (31) gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten näherten sich bereits denjenigen, die mit dem löslichen Phasentransfer-Katalysator (32) beobachtet wurden.



Mikroporöse Katalysatoren auf Polystyrolbasis, mit 2 % Divinylbenzol vernetzt, 33 % Ring-Substitution  
(28), n=0; (29), n=1; (30), n=2; (31), n=3

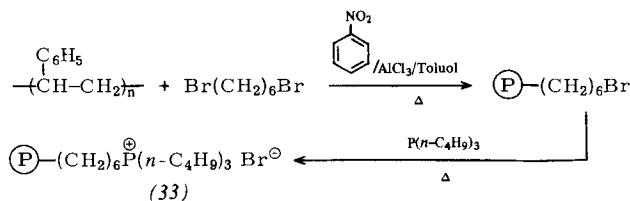


Zadeh et al.<sup>[15]</sup> haben TPC-Verfahren zur C-Alkylierung von Nitrilen unter Verwendung kommerzieller Ionenaustauscherharze der Strukturen I und II erprobt [vgl. (27) bzw. (12)]. Zwar war eine Dreiphasen-Katalyse möglich, doch zeigte der direkte Vergleich, daß die Phasentransfer-Katalyse mit löslichen Ammonium- und Phosphoniumsalzen günstiger war. Dies ist allerdings nicht überraschend, da käufliche Ionenaustauscherharze von ähnlicher Struktur wie die hier verwendeten bereits bei nucleophilen Substitutionen nur geringe TPC-Aktivität gezeigt hatten<sup>[11, 12]</sup>.



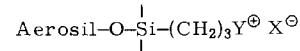
Kürzlich berichtete Tundo über den leicht zugänglichen und wirtschaftlich interessanten Dreiphasen-Katalysator (33) (Schema 3)<sup>[16]</sup>. Dieses Harz quillt in Dichlormethan stark auf und hat bei der Alkylierung von Ketonen oder einfachen nucleophilen Substitutionen eine katalytische Aktivität, die

mit der des analogen Phasentransfer-Katalysators (32) vergleichbar ist (vgl. Tabelle 2).



Schema 3. Synthese des Dreiphasen-Katalysators (33).  $\textcircled{P}$  = Polystyrol

Dreiphasen-Katalysatoren auf  $\text{SiO}_2$ -Basis wurden von zwei Arbeitsgruppen vorgestellt. Rolla et al.<sup>[17]</sup> zeigten, daß Gläser mit kovalent gebundenen Ammonium- oder Phosphoniumsalzen an der Oberfläche [(34)–(43)] zur Umwandlung von 1-Bromhexan in 1-Iodhexan unter Dreiphasenbedingungen dienen können [Gl. (c)].



(34), Y =  $\text{NH}_3$ ; X = Cl

(35), Y =  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ; X = I

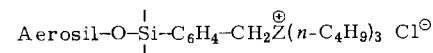
(36), Y =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ; X =  $\text{Br}(\text{Cl})$

(37), Y =  $\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ ; X =  $\text{Br}(\text{Cl})$

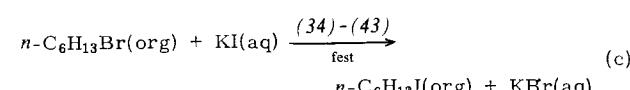
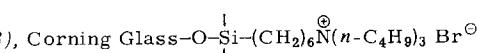
(38), Y =  $\text{N}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ ; X = Br

(39), Y =  $\text{N}(\text{n-C}_{16}\text{H}_{33})_3$ ; X = Br

(40), Y =  $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ ; X = Cl



(41), Z = N



Verdünnte Lösungen und sehr intensives Rühren waren bei dieser Reaktion notwendig. Die Katalysatoraktivität wurde durch die Größe der an den Stickstoff gebundenen Alkylgruppen nicht wesentlich beeinflußt. In alkalischer Lösung waren die Katalysatoren (34)–(43) nicht stabil, was nicht überrascht.

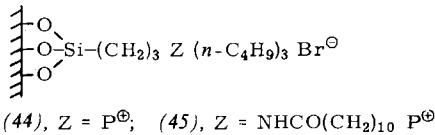
Ähnliche, von Tundo entwickelte Stoffe [(44) und (45)] katalysierten Halogenidaustauschreaktionen und Reduktionen von Ketonen mit  $\text{NaBH}_4$  unter Dreiphasenbedingungen<sup>[18]</sup>. Interessanterweise hatten (44) und (45) bei der Re-

Tabelle 2. Katalytische Aktivität von (32) bei der Phasentransfer-Katalyse und von (33) bei der Dreiphasen-Katalyse [16] (0.01 mol Katalysator pro mol Substrat).



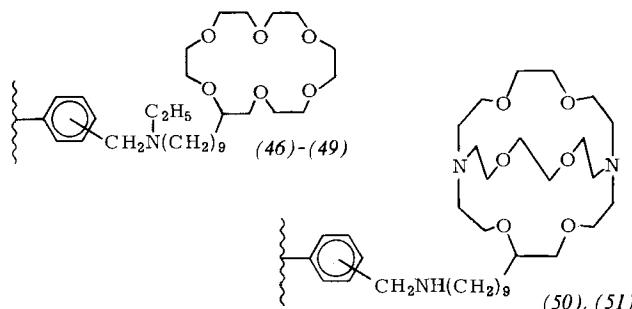
Substrat	Reagens	Produkt	Katalysator	Org. Solvens	Bedingungen T/°C	Umsatz [%]
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	KI	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{I}$	(33)	Toluol	90°C/2.3 h (24 min)	98 (50)
	KCN	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{CN}$	(32)	Toluol	90°C/36 min	50
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SK}$	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SC}_6\text{H}_5$	(33)	Toluol	90°C/1.6 h (17 min)	98 (50)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_3$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCH}_3$	(33)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20°C/2 h	97
			(32)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20°C/0.25 h	97
			(33)	ohne	20°C/2.5 h	98
			(32)	ohne	20°C/2.5 h	90

duktion von 2-Octanon eine höhere Aktivität als der analoge Phasentransfer-Katalysator (32).



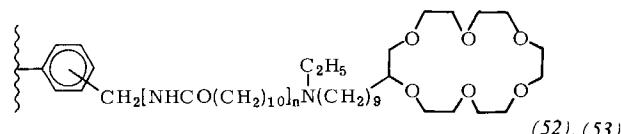
### 3.1.2. Unlöslich gemachte Kronenether und Cryptanden

Diese Klasse von Katalysatoren hat bisher nur geringe Aufmerksamkeit gefunden; nur neun Harze dieser Art sind als Dreiphasen-Katalysatoren entwickelt worden. *Cinquini* et al.<sup>[12]</sup> haben die Polymere (46)–(51) synthetisiert und sie als Katalysatoren der Reaktion von Cyanid oder Iodid mit 1-Bromoctan verwendet. Die Polymer-gebundenen Kronenether und Cryptanden sowie auch die so verankerten Phosphoniumsalze waren dabei brauchbarer als die entsprechenden Ammoniumsalze, da sie eine höhere Aktivität und eine größere thermische Stabilität aufwiesen. Ähnliche Experimente mit den Harzen (52) und (53) bei der Umwandlung von 1-Bromoctan in 1-Iodoctan oder *n*-Octylphenylsulfid zeigten, daß eine Verlängerung der Verbindungskette zwischen dem Kronenether und dem Polymer-Skelett die katalytische Aktivität verstärkt<sup>[14]</sup>.



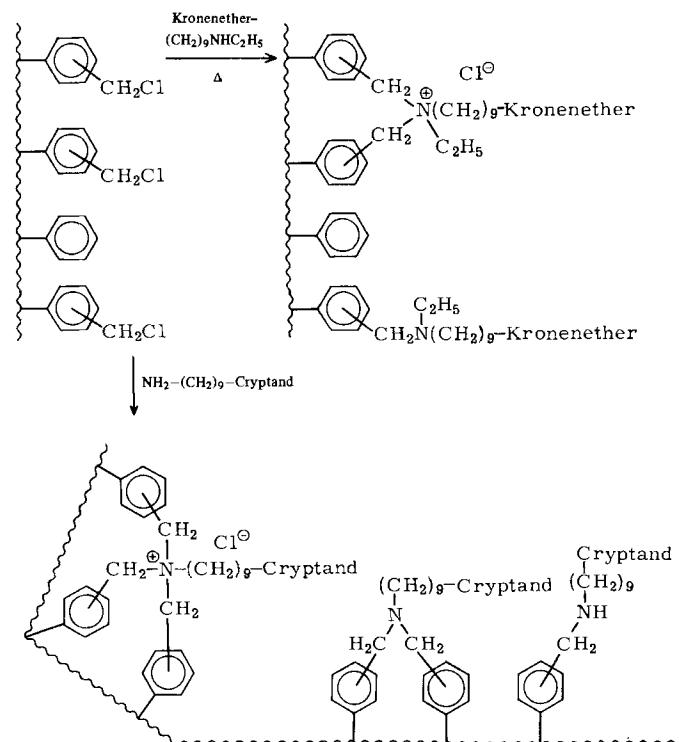
Mikroporöse Katalysatoren auf Polystyrolbasis, mit 2 % Divinylbenzol vernetzt [Ausnahme: (49), 4 %]  
(46), 5 % Ring-Substitution (50), 3 % Ring-Substitution  
(47), 10 % Ring-Substitution (51), 5 % Ring-Substitution  
(48), 33 % Ring-Substitution  
(49), 20 % Ring-Substitution

Bei diesen Katalysatoren muß jedoch auf eine gewisse Unsicherheit hingewiesen werden. Die Polymere (46)–(51) wurden durch Reaktion der aminoalkylierten Kronenether oder Cryptanden mit chlormethyliertem Polystyrolharz hergestellt. Da das Polymer-Skelett flexibel ist<sup>[19, 20]</sup> und da ein gewisser Anteil an benachbarten Chlormethylgruppen im Polymer vorhanden sein muß, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, daß diese Harze zumindestens eine kleine Menge an Ammoniumgruppen enthalten (vgl. Schema 4).



Mikroporöse Katalysatoren auf Polystyrolbasis, mit 2 % Divinylbenzol vernetzt, 17 % Ring-Substitution  
(52),  $n=1$ ; (53),  $n=2$

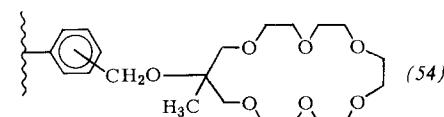
Weiterhin kann die Quaternisierung am Stickstoff auch während der katalytischen Reaktion durch Alkylierung mit einem der Reaktanden, z. B. 1-Bromoctan, eintreten. Ganz



Schema 4. Nebenreaktionen bei der Herstellung von Katalysatoren des Typs (46)–(51).

ähnlich unsichere Strukturverhältnisse liegen bei den Katalysatoren (52) und (53) vor. Somit läßt sich der Einfluß der Kronenether- und Cryptand-Einheiten in diesen Systemen nicht eindeutig abschätzen.

Daß ein Polymer-gebundener Kronenether in der Tat als Dreiphasen-Katalysator fungieren kann, wurde jedoch vor kurzem von *Tomoi* et al.<sup>[21]</sup> nachgewiesen. Das Polymer (54) war bei der TPC-Umwandlung von 1-Bromoctan in 1-Iodoctan bemerkenswert aktiv.



Großporiges Polystyrolharz, mit 10 % Divinylbenzol vernetzt, 1.8 mmol Kronenether-Einheiten/g Polymer

### 3.1.3. Unlöslich gemachte Cosolventien

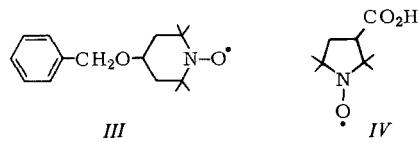
Um die Anwendungsbreite der TPC zu vergrößern, wurden Katalysatoren mit Cosolvens-ähnlichen Eigenschaften entwickelt. So katalysiert das Propf-Copolymer (55), das sich von Poly(ethyleneglykol)monomethylether und mikroporösem, vernetztem Polystyrol herleitet, die Hydrolyse von *tert*-Butylchlorid und 1-Bromadamantan sowie die Reaktion zwischen Phenolat und 1-Brombutan in Wasser/Toluol<sup>[22]</sup>.



Mikroporöser Katalysator auf Polystyrolbasis, mit 2 % Divinylbenzol vernetzt, 11 % Ring-Substitution

Eine nähere Untersuchung mit den spinmarkierten Verbindungen III und IV ergab, daß (55) als Cosolvens wirkt, indem es die Polarität und die Bewegungsfreiheit im Mikrobe-

reich innerhalb der Lösungsmittelkanäle beeinflußt<sup>[23]</sup>. Eine weitere Bestätigung für das postulierte Cosolvens-Verhalten erbrachte ein kinetischer Vergleich der nahe verwandten Ppropf-Copolymere (56)–(69), die als Katalysatoren der Hydrolyse von 1-Bromadamantan verwendet wurden<sup>[24]</sup>. Die in Tabelle 3 zusammengefaßten Aktivierungsdaten zeigen eine beträchtliche Variation der  $\Delta H^\ddagger$ - und eine ausgleichende

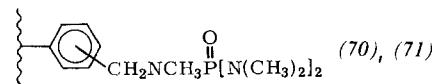


Fluktuation der  $\Delta S^\ddagger$ -Werte. Die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  war für alle diese katalytischen Systeme fast gleich ( $\Delta G^\ddagger = 30.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und etwa  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$  niedriger als für die unkatalysierte Reaktion.

Tabelle 3. Ppropf-Copolymere als Dreiphasen-Katalysatoren der Hydrolyse von 1-Bromadamantan [24].

Kat.	n	R	Ring-Subst. [%]	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
				[kcal mol <sup>-1</sup> ]	[kcal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
(56)	1	CH <sub>3</sub>	17	16.58 ± 0.87	-35.01 ± 2.33
(57)	2			17.82 ± 1.87	-31.73 ± 4.96
(58)	3			16.85 ± 0.06	-34.24 ± 0.18
(59)	16			16.19 ± 0.22	-37.53 ± 0.60
(60)	1		45	19.01 ± 0.49	-30.88 ± 1.30
(61)	2			15.59 ± 0.13	-39.26 ± 0.34
(62)	3			16.58 ± 0.25	-36.62 ± 0.66
(63)	2		92	17.35 ± 0.73	-34.41 ± 1.92
(64)	3			22.27 ± 0.49	-20.64 ± 1.30
(65)	1	H	17	17.06 ± 0.81	-33.72 ± 2.19
(66)	4			19.82 ± 0.19	-27.48 ± 0.51
(67)	13			16.81 ± 0.61	-35.83 ± 1.61
(68)	1		92	18.37 ± 0.39	-31.85 ± 1.03
(69)	4			21.14 ± 0.53	-24.96 ± 1.41

Ein anderer Typ eines Festphasen-Cosolvens wurde durch Verknüpfung der Hexamethylphosphoramid-Gruppierung mit einem polymeren Träger erhalten<sup>[25]</sup>. Die Harze (70) und (71) katalysieren Dreiphasenreaktionen zwischen Cyanid oder Chlorid und 1-Bromoctan sowie die Hydrolyse von 1-Bromadamantan.



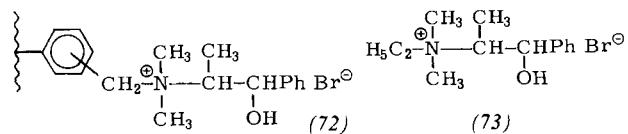
Mikroporöse Katalysatoren auf Polystyrolbasis, mit 1 % Divinylbenzol vernetzt (70), (71); 92 bzw. 17 % Ring-Substitution

### 3.2. Chirale Dreiphasen-Katalysatoren

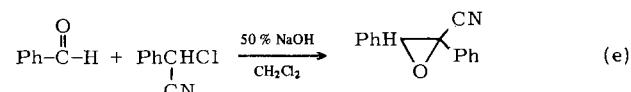
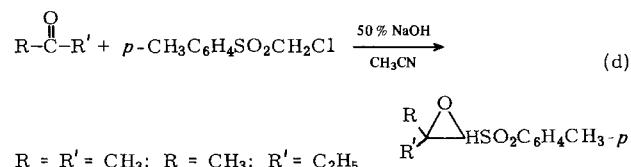
Colonna et al.<sup>[26]</sup> haben den Ephedrinium-Gruppen enthaltenden chiralen Dreiphasen-Katalysator (72) synthetisiert und damit Darzens-Kondensationen [Gl. (d) und (e)] ausgeführt. Es wurden asymmetrische Induktionen mit optischen Ausbeuten bis zu 23 % beobachtet. Zwar wurden mit dem Katalysator (72) Produkte mit niedrigeren optischen Drehun-

gen als mit dem löslichen analogen Katalysator (73) erhalten; dafür hatte der Polymer-verankerte Katalysator jedoch den Vorteil, daß er leicht und vollständig durch einfache Filtration entfernt werden konnte.

Chiellini und Solaro bestätigen, daß eine asymmetrische Induktion unter Verwendung eines chiralen Dreiphasen-Katalysators möglich ist<sup>[27]</sup>.



Mikroporöser Katalysator auf Polystyrolbasis, mit 1 % Divinylbenzol vernetzt, 12 % Ring-Substitution



### 3.3. Stabilität der Katalysatoren

Wenn die TPC praktischen Wert haben soll, müssen die Katalysatoren ausreichend stabil sein. Dou et al.<sup>[28]</sup> haben die Stabilität von zwei kommerziellen Ammoniumaustauscherharzen (Dowex 1 × 8 und Dowex 11) in Gegenwart der unter Dreiphasenbedingungen erzeugten Anionen von Thiophenol und Phenylacetonitril geprüft. Es trat eine merkliche Zersetzung des Polymers auf, anscheinend durch Dequaternisierung. Um diese Resultate jedoch richtig zu werten, müssen zwei zusätzliche Punkte berücksichtigt werden. Erstens wurde in Abwesenheit eines konkurrierenden Alkylierungsmittels gearbeitet; normalerweise ist dies ein erwünschter Reaktand. Herrriott und Picker haben die Alkylierung von Thiophenol mit 1-Bromoctan unter Verwendung von Katalysatoren mit Ammoniumgruppen kinetisch verfolgt und dabei keinen Hinweis auf eine Zersetzung der Katalysatoren gefunden<sup>[29]</sup>. Zweitens erwiesen sich handelsübliche Anionenaustauscherharze dieser Art als sehr schlechte Dreiphasen-Katalysatoren<sup>[11–13, 15]</sup>. Die Relevanz dieser Stabilitätsdaten für aktive Dreiphasen-Katalysatoren ist daher unklar.

Nach den vorliegenden Informationen sind viele der brauchbaren Dreiphasen-Katalysatoren mit Ammonium- oder Phosphoniumgruppen stabil oder sehr stabil<sup>[12, 14, 16, 17, 21, 26, 30]</sup>. Jedoch wird in dieser Katalysatorklasse die Beständigkeit im Einzelfall von der Struktur der Phosphonium- oder Ammoniumgruppe und zusätzlich von der speziellen Reaktivität von Reagens und Substrat abhängen.

Von der Stabilität her erscheinen unlöslich gemachte Kronenether, Cryptanden und Cosolventien attraktiver, da bei ihnen keine Probleme durch Dequaternisierung auftreten können. Die präparative Anwendungsbreite gerade dieser Katalysatoren ist aber noch weitgehend unerforscht; weitere Untersuchungen sind notwendig.

### 3.4. Selektivitätseigenschaften von Katalysatoren auf Polystyrolbasis

Polystyrolharze vermitteln den daran gebundenen Katalysatoren und Reagentien bei Fest-/Flüssig-Zweiphasenreaktionen eine gewisse Selektivität, was die Größe der Reaktanden anbelangt<sup>[31, 32]</sup>. Nach vorläufigen Untersuchungen in unserem Laboratorium können Polystyrol-gebundene Dreiphasen-Katalysatoren bei Flüssig-Fest-Flüssig-Reaktionen eine ähnliche Selektivität zeigen. Das Ausmaß der Selektivität bei TPC-Reaktionen zwischen Phenolat und einer homologen Reihe von primären Alkylbromiden war bei Katalysatoren vom Co-solvenstyp hoch und bei Ionenaustauscher-artigen Polymeren bescheiden<sup>[33]</sup>. Die Selektivität wird offenbar sowohl durch die Polymermatrix in ihrer Eigenschaft als Diffusionsbarriere als auch durch Absorptionsgleichgewichte beeinflußt. Bei Phasentransfer-Katalyseexperimenten unter vergleichbaren Bedingungen trat keinerlei Selektivität auf.

## 4. Synthetische Anwendungen

In Tabelle 4 sind die meisten synthetischen Anwendungen der TPC zusammengestellt.

Tabelle 4. Synthetische Anwendungen der Dreiphasen-Katalyse.

Reaktion	Solvans	Katalysator	Lit.
$RX \rightarrow RCN$ (X = Br, Cl)	Benzol/H <sub>2</sub> O	(1), (70), (71)	[10, 25]
$RX \rightarrow RY$ (X = Cl, Br, I; Y = Cl, Br, I)	Toluol/H <sub>2</sub> O	(1)	[34]
$RBr \rightarrow ROR'$	Toluol/H <sub>2</sub> O	(1)	[34]
$RBr \rightarrow ROR'$	Toluol/H <sub>2</sub> O	(59)	[22]
$RBr \rightarrow RY$ (Y = I, CN)	Toluol/H <sub>2</sub> O	(17)–(22), (46)–(51)	[12]
$RBr \rightarrow RY$ (Y = I, SPh)	Toluol, Chlorbenzol oder Heptan/H <sub>2</sub> O	(28)–(31), (52), (53)	[14]
$RBr \rightarrow ROR'$	Substrat/H <sub>2</sub> O	(23)–(27)	[13]
$RBr \rightarrow RI$	Substrat/H <sub>2</sub> O	(44), (45)	[18]
$RBr \rightarrow RI$	Toluol/H <sub>2</sub> O	(34)–(43)	[17]
$RBr \rightarrow RY$ (Y = I, CN, SPh)	Toluol oder CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	(33)	[16]
$RCH=CHR' \xrightarrow{Cl_2} RH \triangle{HR'}$	CHCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	(1) und ähnliche Harze	[27, 34]
$RCHBrCHBrR' \rightarrow RCH=CHR'$	Toluol/H <sub>2</sub> O	(1)	[34]
$ROH \rightarrow RCl$	CHCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	(1)	[34]
$R_2COH \rightarrow R_2CO$	Toluol/H <sub>2</sub> O	(1)	[34]
$RCH_2CN \rightarrow RCHR'CN$	Substrat/H <sub>2</sub> O	Polymere mit Ammoniumgruppen	[27]
$RCH_2CN \rightarrow RCHR'CN$	Substrat/H <sub>2</sub> O	käufliche Anionenaustauscherharze	[15]
$PhCH_2COCH_3 \rightarrow PhCHRCOCH_3$	Substrat/H <sub>2</sub> O	(33)	[16]
$RCOR' \xrightarrow{R' \text{ O} \text{ HS}O_2C_6H_4CH_3-p} R \text{ H} \triangle{O} \text{ CN}$	Substrat/H <sub>2</sub> O	(72)	[26]
$RCHO \rightarrow R \text{ H} \triangle{O} \text{ CN}$	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	(72)	[26]

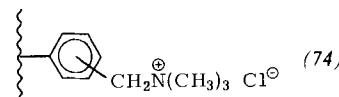
## 5. Mechanistische Untersuchungen

Die mechanistische Erforschung der Dreiphasen-Katalyse hat gerade erst begonnen. Bisher wurde eine einzige kinetische Untersuchung eines Dreiphasensystems veröffentlicht, und zwar die Untersuchung der Umsetzung zwischen Cyanid-Ionen und 1-Bromoctan in Gegenwart des Katalysators (1) [Gl. (a)]<sup>[11]</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeit hing nach der ersten Ordnung von der Konzentration an 1-Bromoctan ab und war der Katalysatormenge linear proportional. Ein Vergleich der katalytischen Wirksamkeit ähnlicher Harze mit 1,10 oder 21 % Ring-Substitution zeigte, daß in diesem Bereich

ein direkter Zusammenhang zwischen Aktivität des Katalysators und Zahl der quartären Gruppen besteht. Der nach der Dreiphasenreaktion isolierte Katalysator war durch Ionenaustausch vollständig in die Cyanidform übergegangen.

Bei dieser Untersuchung wurde angenommen, daß die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist; Diffusionseffekte wurden vernachlässigt. Prinzipiell könnte die Gesamtgeschwindigkeit einer solchen Reaktion durch Filmdiffusion, durch chemische Reaktion in der Polymermatrix und/oder durch chemische Reaktion an der Partikeloberfläche gesteuert werden.

Wir haben die Kinetik der Dreiphasenreaktion zwischen Cyanid-Ionen, Benzylchlorid und dem Harz (74) als Katalysator untersucht. Die Gesamtheit der erhaltenen Daten spricht für die Annahme, daß die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist<sup>[35]</sup>.



Mikroporöses Polystyrol, mit 1 % Divinylbenzol vernetzt, 17 % Ring-Substitution.

Eine geschwindigkeitsbestimmende chemische Reaktion, die in der Polymermatrix erfolgt, sollte folgende Charakteristika

haben: 1. Eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Benzylchlorid-Konzentration, 2. eine der Katalysatormenge direkt proportionale Reaktionsgeschwindigkeit, 3. eine von der Rührgeschwindigkeit unabhängige Reaktionsgeschwindigkeit, 4. eine merkliche Aktivierungsenergie ( $> 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und 5. eine von der Teilchengröße unabhängige Reaktionsgeschwindigkeit.

Für einen diffusionskontrollierten Prozeß sollten die Bedingungen 1 und 2 ebenfalls gelten, bei den Bedingungen 3 bis 5 jedoch das Gegenteil<sup>[36]</sup>. Dementsprechend kann eine genaue Untersuchung der Einflüsse des Rührens und der Teilchengröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die

Messung der Aktivierungsenergien Aufschluß über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geben. Für die Reaktion von Cyanid mit Benzylchlorid haben wir die erwartete Abhängigkeit erster Ordnung von der Benzylchlorid-Konzentration sowie eine Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{obs}}$ ) beobachtet, die direkt proportional zur Katalysatormenge ist. Die scheinbare Aktivierungsenergie betrug  $19.9 \pm 1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit von 0 auf 750 Umdrehungen/min steigerte die Reaktionsgeschwindigkeit nur geringfügig ( $\approx 20\%$ ). Eine Vergrößerung der Harzoberfläche durch Vermahlen zu einem feinen Pulver *verringerte* die katalytische Aktivität. Zwar sind diese Beobachtungen am besten mit dem Modell einer geschwindigkeitsbestimmenden chemischen Reaktion zu vereinbaren, jedoch ist die Verringerung der Aktivität mit der Teilchengröße recht merkwürdig und macht die Zuordnung des Reaktionsortes (Polymermatrix oder nur Partikeloberfläche) unsicher. Es sei hervorgehoben, daß bei Dreiphasen-Katalyse zumindestens in manchen Fällen annähernd maximale Aktivität bereits ohne Rühren erreichbar ist. Das könnte bedeutende technische Konsequenzen haben. Minimales Rühren ist zur Erhaltung der mechanischen Stabilität des Katalysators wichtig; es ist auch bei kontinuierlichen Prozessen wünschenswert.

## 6. Beeinflussung der Katalysatoraktivität

Die Dreiphasen-Katalyse ist zwar sehr einfach durchzuführen, aber mechanistisch außerordentlich komplex. Sie wird von vielen Parametern beeinflußt, und vermutlich hängen viele von ihnen noch voneinander ab. Die TPC-Technik steckt noch in den Kinderschuhen; es wird viel Arbeit notwendig sein, bevor sie vollständig rational zugänglich ist. Dementsprechend ist die Diskussion in diesem Abschnitt nicht dazu gedacht, den potentiellen Forscher mit der kritischen Masse an Informationen zu versehen, die zum rationalen Entwerfen wirksamer neuer Katalysatoren notwendig ist. Vielmehr soll hier ein Stimulus für weitere synthetische und mechanistische Arbeiten gegeben werden.

### 6.1. Katalysatoren auf Harzbasis

Vernetzte Polystyrolharze in mikroporöser Form werden in der TPC am häufigsten als Trägermaterialien verwendet<sup>[3,7]</sup>. Die folgenden Betrachtungen gelten jedoch nicht nur für diese Harzgruppe, sondern allgemein für vernetzte quellbare Polymere.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die TPC unter Verwendung Harz-verankerter Katalysatoren sollte einer der folgenden sein: 1. Diffusion der Reaktanden durch eine dünne Flüssigkeitsschicht, die die Festphase umgibt (Nernst- oder Filmdiffusion), 2. chemische Reaktion an der Partikeloberfläche oder 3. chemische Reaktion in der Polymermatrix. Verläuft die chemische Reaktion schneller als die Diffusion der Reaktanden durch die Nernstsicht, so wird die Gesamtgeschwindigkeit durch 1 kontrolliert. Ist andererseits die chemische Reaktion viel langsamer, so wird 2 oder 3 geschwindigkeitsbestimmend. Wenn nun dabei der Materialtransport durch das Harz (Matrixdiffusion) relativ zur chemischen Reaktion sehr langsam ist und wenn die Filmdiffusion schnell verläuft, dann findet die Umsetzung ausschließlich an der

Partikeloberfläche statt. Bei schneller Matrixdiffusion schließlich ist das ganze Polymervolumen der Reaktionsort.

Wenn der Dreiphasen-Prozeß durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion bestimmt wird, kann man drei prinzipiellen Faktoren diskutieren, die die Aktivität des Katalysators beeinflussen: 1. Die effektive Konzentration der katalytisch aktiven Zentren, 2. die effektive Konzentration der Reaktanden und 3. die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion. Für einen effizienten Katalysator ist es wünschenswert, daß alle oder möglichst viele der aktiven Zentren innerhalb des Polymers an der Katalyse teilhaben. Experimentell kann man das durch das Quellen des Harzes steuern. Je stärker das Harz gequollen ist, um so besser können die Reaktanden durch die Matrix diffundieren und um so wirksamer wird der Katalysator sein. Das Quellen wird durch die Art der flüssigen Phasen, die Zusammensetzung und die Vernetzungsdichte des Polymers bestimmt. Organische Solventien, deren Struktur der des Harzes ähnlich ist, verursachen im allgemeinen eine stärkere Quellung. Für ein gegebenes Solvens ändert sich das Quellverhalten umgekehrt proportional zur Vernetzungsdichte. Es sei weiterhin festgehalten, daß oftmals kleine Strukturmodifikationen die Quellcharakteristik stark verändern.

Die effektive Konzentration neutraler Reaktanden innerhalb des Harzes hängt von deren Konzentration in der externen flüssigen Phase und vom Absorptionskoeffizienten ab, während bei ionischen Reaktanden zusätzlich Komplexbildungs- und Ionenaustauschgleichgewichte ins Spiel kommen, wenn es sich um Katalysatoren mit Kronenether- oder Cryptandgruppen sowie mit quartären Ammonium- oder Phosphoniumgruppen handelt. Die Aktivierungsparameter für die TPC hängen von der Art und der Mikroumgebung des aktiven Zentrums sowie der Natur der Reaktanden ab.

### 6.2. Katalysatoren auf anorganischer Basis

Bisher sind erst zwei Arbeiten über Dreiphasen-Katalysatoren auf anorganischer Basis (Silicagel) erschienen<sup>[17,18]</sup>. Vielleicht ist es noch verfrüht, über diese Systeme zu spekulieren, doch scheint es, daß folgende Faktoren die Aktivität stark beeinflussen: Größe der Oberfläche, Adsorptionskoeffizienten der Reaktanden, Komplexbildungs- und Ionenaustauschgleichgewichte (bei ionischen Reaktionspartnern, wenn der Katalysator Kronenether- oder Cryptandgruppen sowie quartäre Ammonium- oder Phosphoniumgruppen enthält), sowie schließlich die freie Aktivierungsenthalpie der jeweiligen Reaktion, die durch die Art und die Mikroumgebung der aktiven Gruppe und die Natur der Reaktanden mitbestimmt wird. Weitere Untersuchungen sind nötig.

### 6.3. Anordnung des Katalysators relativ zur Flüssig-Flüssig-Phasengrenze

Ein weiterer Faktor, der für die Katalysatoraktivität wichtig sein könnte, ist die relative Lage des Feststoffes zur Flüssig-Flüssig-Phasengrenze. Alle in unserem Laboratorium hergestellten Polymere, die sich als Dreiphasen-Katalysatoren eigneten, befanden sich etwa an der Grenze der beiden flüssigen Phasen, wobei manche stärker in die organische Phase hineinragten als andere (vgl. Abb. 1). Harze, die (ohne zu rühren) nicht in Suspension zwischen den Schichten gehalten werden konnten, waren keine Dreiphasen-Katalysatoren. Es muß noch

geklärt werden, wie die Verteilung des Harzes an der Phasengrenze die katalytische Aktivität beeinflußt. Interessanterweise wirken die anorganischen Feststoffe (34)–(43) nur bei intensivem Rühren als Katalysatoren. Man könnte vermuten, daß die Bewegung bei diesem Katalysatortyp dazu dient, den festen Stoff mechanisch zwischen den beiden flüssigen Phasen hin- und herzutransportieren.

#### 6.4. Spezielle Oberflächenvergrößerungskatalyse

Schließlich möchten wir noch auf ein einfaches physikalisches Phänomen hinweisen, das womöglich zu manchen TPC-Umwandlungen einen wichtigen Beitrag liefern könnte. Wir wollen es als „spezielle Oberflächenvergrößerungskatalyse“ bezeichnen. Abbildung 2 zeigt schematisch ein Polymer, das mikroskopisch kleine Wasser- und Toluol-Reservoirs enthält. Die Flüssigkeit in diesen Bläschen ist ähnlich oder genauso wie in den äußeren Phasen zusammengesetzt.

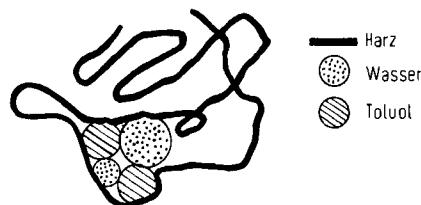


Abb. 2. Schematische Darstellung der „speziellen Oberflächenvergrößerungskatalyse“ für ein Toluol/Wasser/Harz-System.

Die TPC-Harze könnten nun mindestens teilweise dadurch wirken, daß sie die Bildung ausgedehnter Grenzflächen zwischen diesen Reservoirn ermöglichen, wodurch sich die Geschwindigkeit der Grenzflächenreaktion erhöht. Das Harz verhält sich demnach wie ein *Pseudo-Hochleistungsrührer*. Das hier entwickelte Konzept ist rein spekulativ; es gibt bisher keine Befunde, die es stützen, aber auch keine, die direkt dagegen sprechen.

#### 6.5. Empirische Beobachtungen

Aus den experimentellen Daten heben sich zwei Faktoren als besonders wichtig für die Entwicklung brauchbarer Dreiphasen-Katalysatoren heraus: 1. Gute Verträglichkeit des Harzes mit dem oder den organischen Lösungsmittel(n) und 2. eine lange Verbindungskette zwischen dem Harzgerüst und der katalytisch aktiven Gruppe. Für das Verständnis dieser Befunde sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig.

### 7. Beziehung zwischen Dreiphasen- und Phasentransfer-Katalyse

Der Terminus Phasentransfer-Katalyse wurde von *Starks* eingeführt, um einen Prozeß zu charakterisieren, bei dem „eine Reaktion durch kleine Mengen eines Stoffes in Gang gebracht wird, der einen Reaktanden über eine Phasengrenze hinweg transferiert, so daß die Reaktion in der anderen Phase stattfinden kann“<sup>[38]</sup>. Diese attraktive Wortschöpfung enthält bereits ein klares mechanistisches Konzept, das *Starks* et al.<sup>[39]</sup> sowie *Landini* et al.<sup>[40]</sup> durch elegante Arbeiten untermauern konn-

ten. Seit kurzem macht man sich aber Sorgen, ob dieses Konzept bei gewissen Reaktionen in wäßrig-organischen Zweiphasensystemen (besonders in Gegenwart starker Alkalien) mit löslichen Katalysatoren<sup>[6]</sup> tatsächlich zutrifft. Zum Beispiel sammeln sich Hinweise, daß die Dihalogencarben-Prozesse von der Grenzfläche ausgehen<sup>[1b]</sup>. Wir finden, daß es ungerechtfertigt ist, die hier behandelten festen Katalysatoren als heterogene oder unbeweglich gemachte (immobilisierte) Phasentransfer-Katalysatoren zu bezeichnen, da diese Bezeichnungen einen Mechanismus implizieren, der aufgrund unvollständiger Daten postuliert wurde. Eine solche Klassifizierung sollte man vermeiden. Alle hier besprochenen Systeme erfordern sorgfältige Untersuchungen, um ihre Beziehung zur Phasentransfer-Katalyse<sup>[7]</sup>, zur micellaren Katalyse<sup>[41]</sup> und zur Grenzflächen-Katalyse<sup>[1b, 42]</sup> zu klären. Der Begriff Dreiphasen-Katalyse enthält keine mechanistischen Informationen und kann dennoch diese Technik in adäquater Weise beschreiben. Deshalb empfehlen wir seine Verwendung<sup>[\*]</sup>.

### 8. Ausblick

Die Dreiphasen-Katalyse ist als Synthesetechnik zur Beschleunigung von Reaktionen in wäßrig-organischen Systemen etabliert. Die inhärente Komplexität dreiphasiger katalytischer Systeme macht das Gebiet zu einem besonders reizvollen Aufgabenfeld, auf dem der mechanistisch interessierte Chemiker seinen Einfallsreichtum im Entwerfen sinnvoller Experimente für unkonventionelle Systeme testen kann. Darüber hinaus hat diese Technik ein bedeutendes Potential für Anwendungen im Laboratorium und in der Industrie. Aktive, preiswerte und einigermaßen stabile Katalysatoren [z. B. (33)], die sich sofort anwenden ließen, gibt es bereits. Vorläufige Untersuchungen in unserem Laboratorium zeigten weiterhin, daß gegenüber gewissen Reaktanden ein hohes Maß an Selektivität mit bestimmten Dreiphasen-Katalysatoren auf Polystyrolbasis erreichbar ist. Höchstwahrscheinlich wird sich die Dreiphasen-Katalyse in den nächsten Jahren auf synthetischem und mechanistischem Gebiet stark ausweiten.

*Der Autor dankt folgenden Institutionen für die Förderung seiner Arbeiten: Division of Basic Energy Sciences des U. S. Department of Energy, Army Research Office und National Science Foundation. Außerdem ist der Autor seinen Mitarbeitern dankbar, die in den Literaturzitaten genannt sind, sowie Dr. Jacques Besse und Dr. Alok Nigam für kritische Diskussionen und ihre Hilfe beim Abfassen dieses Aufsatzes.*

Eingegangen am 5. September 1978 [A 272]  
Übersetzt von Prof. Dr. Eckehard Dehmlow, Berlin

[\*] Anmerkung des Übersetzers: Auf der Euchem-Konferenz in Gargnano [6] wurde eingehend diskutiert, ob nur mechanistisch eindeutige Phasentransfer-Katalysereaktionen als solche bezeichnet werden sollten, wie es *Regen* und mit ihm andere vorschlagen. Dem wurde entgegengehalten, daß es nicht im Sinne der meisten Chemiker und insbesondere nicht im Sinne eines brauchbaren Dokumentations- und Literaturrecherchesystems sein könne, wenn ständig neue Begriffe mit nur kleinen Bedeutungsunterschieden geschaffen werden. Demnach sollte der Begriff Phasentransfer-Katalyse alle Reaktionen zwischen festen oder wassergelösten ionischen Verbindungen und organischen Verbindungen in organischen Solventien umfassen, sofern diese Reaktionen durch Katalysatoren ermöglicht und beschleunigt werden und nicht eindeutig als reine Oberflächenkatalyse oder micellare Katalyse einzuordnen sind. Nach dieser Definition wäre die Dreiphasen-Katalyse eine Unterabteilung der Phasentransfer-Katalyse. – Es bleibt abzuwarten, welche Definition sich durchsetzt.

- [1] a) *F. M. Menger*, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5965 (1970); b) *A. Tomita, N. Ebina, Y. Tamai*, *ibid.* 99, 5725 (1977); c) *M. Mąkosza, E. Bialecka*, *Tetrahedron Lett.* 1977, 183; d) *F. Yamashita, A. Atsumi, H. Inoue*, *Nippon Kagaku Kaishi* 6, 1102 (1975); e) *S. L. Regen, J. J. Besse*, unveröffentlicht; f) *S. L. Regen, J. McLick, J. Heh*, unveröffentlicht.
- [2] *C. M. Starks*, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 195 (1971); *M. Mąkosza, M. Wawrzyniewicz*, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4659.
- [3] *C. J. Pedersen*, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2495 (1967); *D. J. Sam, H. E. Simmons*, *ibid.* 94, 4024 (1972).
- [4] *J. M. Lehn*, *Struct. Bonding* 16, 1 (1973).
- [5] *F. M. Menger, J. U. Rhee, H. K. Rhee*, *J. Org. Chem.* 40, 3803 (1975).
- [6] Euchem Conference: Phase-Transfer Catalysis and Related Topics, Gargnano (Italien) 1978.
- [7] *W. P. Weber, G. W. Gokel*: Phase-Transfer Catalysis in Organic Synthesis. Springer, Berlin 1977; *E. V. Dehmaw*, *Angew. Chem.* 89, 521 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 493 (1977); *A. Brändström*, *Adv. Phys. Org. Chem.* 15, 267 (1977).
- [8] *C. C. Leznoff*, *Chem. Soc. Rev.* 3, 65 (1974); *C. U. Pittman, Jr., G. O. Evans*, *Chem. Tech.* 1973, 560; *E. C. Blossey, D. C. Neckers*: Solid Phase Synthesis. Halsted Press, New York 1975; *C. G. Overberger, K. N. Sarnes*, *Angew. Chem.* 86, 139 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 99 (1974); *R. H. Grubbs*, *Chem. Tech.* 1977, 512.
- [9] Die katalytische Wirkung von Anionenaustauscherharzen bei Cyanid-austauschreaktionen ist bekannt: *H. B. Copelin, G. B. Crane*, US-Pat. 2779781 (1957). Obwohl solche Systeme der Dreiphasen-Katalyse ähneln, läßt der Befund, daß diese Umsetzungen auch ohne Katalysator mit merklicher Geschwindigkeit ablaufen, eine Verwandtschaft mit der TPC fraglich erscheinen.
- [10] *S. L. Regen*, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5956 (1975).
- [11] *S. L. Regen*, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6270 (1976).
- [12] *M. Cinquini, S. Colonna, H. Molinari, F. Montanari, P. Tundo*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 394.
- [13] *J. M. Brown, J. A. Jenkins*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 458.
- [14] *H. Molinari, F. Montanari, P. Tundo*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 639.
- [15] *H. Komeili-Zadeh, H. J.-M. Dou, J. Metzger*, *J. Org. Chem.* 43, 156 (1978).
- [16] *P. Tundo*, *Synthesis* 1978, 315.
- [17] *F. Rolla, W. Roth, L. Horner*, *Naturwissenschaften* 64, 377 (1977).
- [18] *P. Tundo*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 641.
- [19] *S. L. Regen, D. P. Lee*, *Macromolecules* 10, 1418 (1977), zit. Lit.
- [20] *S. L. Regen, D. P. Lee*, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 294 (1974).
- [21] *M. Tomoi, O. Abe, M. Ikeda, K. Kihara, H. Kakiuchi*, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3031.
- [22] *S. L. Regen, L. Dulak*, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 623 (1977).
- [23] *S. L. Regen*, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3838 (1977).
- [24] *S. L. Regen, J. J. Besse, J. McLick*, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 116 (1979).
- [25] *S. L. Regen, A. Nigam, J. J. Besse*, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2757; *M. Tomoi, T. Takubo, M. Ikeda, H. Kakiuchi*, *Chem. Lett.* 1976, 473.
- [26] *S. Colonna, R. Fornasier, U. Pfeiffer*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1978, 8.
- [27] *E. Chiellini, R. Solaro*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 231.
- [28] *H. J.-M. Dou, R. Gallo, P. Hassanaly, J. Metzger*, *J. Org. Chem.* 42, 4275 (1977).
- [29] *A. W. Herriott, D. Picker*, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2345 (1975).
- [30] *S. L. Regen, J. Heh*, unveröffentlicht.
- [31] *R. H. Grubbs, L. C. Kroll*, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3062 (1971); *R. H. Grubbs, L. C. Kroll, C. M. Sweet*, *J. Macromol. Sci. Chem.* 7, 1047 (1973); *R. H. Grubbs*: *Catalysis in Organic Synthesis*. Academic Press, New York 1976, S. 153.
- [32] *S. L. Regen, D. P. Lee*, *Isr. J. Chem.*, im Druck.
- [33] *S. L. Regen, A. Nigam*, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7773 (1978).
- [34] *S. L. Regen*, *J. Org. Chem.* 42, 875 (1977).
- [35] *S. L. Regen, J. McLick, J. Heh*, unveröffentlicht.
- [36] *F. Helfferich*: *Ion Exchange*. McGraw-Hill, New York 1962, S. 525.
- [37] Kurze Beschreibung der Typen von vernetztem Polystyrol siehe *J. M. J. Frechet, M. J. Farrall* in: *Chemistry and Properties of Cross-linked Polymers*. Academic Press, New York 1977, S. 59.
- [38] *C. M. Starks*, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 195 (1971).
- [39] *C. M. Starks, R. M. Owens*, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3613 (1973).
- [40] *D. Landini, A. Maia, F. Montanari*, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2796 (1978).
- [41] *E. H. Cordes, R. B. Dunlap*, *Acc. Chem. Res.* 2, 329 (1969); *C. A. Bunton*, *Prog. Solid State Chem.* 8, 239 (1973); *E. J. Fendler, J. H. Fendler*, *Adv. Phys. Org. Chem.* 8, 271 (1970).
- [42] *F. M. Menger*, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5965 (1970).

## Photochemische Reaktionen oberflächenaktiver Moleküle in Systemen monomolekularer Schichten— Steuerung der Reaktivität durch die Umgebung<sup>[\*\*]</sup>

Von David G. Whitten<sup>[\*]</sup>

Der Einfluß einer gezielt aufgebauten Mikroumgebung auf die Reaktivität wurde durch Synthese oberflächenaktiver Moleküle mit photoreaktiven Gruppen und Einbau dieser Moleküle in organisierte Systeme monomolekularer Schichten untersucht. Deutliche Effekte der Mikroumgebung wurden bei folgenden Reaktionen beobachtet: *cis-trans*-Isomerisierung von Olefinen, Photoeliminierungen bei Ketonen, Ligandenaustauschprozessen, Bildung von Excimeren und Photodimeren sowie Photoredoxprozessen. Dabei wurden Reaktionen sowohl in den organisierten Schichten als auch an Grenzflächen studiert. Die Resultate deuten neue Möglichkeiten für die Entwicklung von Katalysatorsystemen, Modellen für biologische Reaktionen und gesteuerten chemischen Synthesen an.

### 1. Einleitung

Monomolekulare Filme auf einer Wasseroberfläche sind ein seit langem bekanntes Phänomen. Sie bilden sich, wenn man Moleküle auf die Wasseroberfläche bringt, die eine hydro-

phile Gruppe, beispielsweise eine Carboxygruppe, und eine ausreichend lange hydrophobe Kette enthalten. Derartige Moleküle bezeichnet man als oberflächenaktiv. Die Methoden zur Erzeugung, Untersuchung und Manipulation von monomolekularen Filmen wurden von *Pockels*<sup>[1]</sup>, *Blodgett*<sup>[2, 3]</sup> und *Langmuir*<sup>[3]</sup> entwickelt und später von vielen anderen Arbeitsgruppen ausgebaut. *Langmuir* entdeckte 1917, daß Filme, die auf einer Wasseroberfläche gespreit waren, auf feste Unterlagen übertragen werden können<sup>[4]</sup>; später gelang es, mehrere Filme schrittweise zu Multischichten übereinander zu lagern. In den letzten Jahren wurden die Techniken stark verbessert

[\*] Prof. Dr. D. G. Whitten  
Department of Chemistry, University of North Carolina  
Chapel Hill, North Carolina 27514 (USA)

[\*\*] Photochemical Reactions in Organized Monolayer Assemblies, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: *P. R. Worsham, D. W. Eaker, D. G. Whitten*, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7091 (1978).