

re Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53427, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] The NRCVAX Crystal Structure System: E. J. Gabe, F. L. Lee, Y. Le Page, *Crystallogr. Comput. Data Collect. Struct. Determ. Proteins Databases Pap. Int. Summer Sch. 9th 1984* (1985) 167–174.

[11] **2d:**  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.03$  (s, 12 H;  $4 \times \text{CH}_3$ ), 1.72 (s, 12 H;  $4 \times \text{CH}_3$ ), 7.10–7.20 (m, 20 H;  $4 \times \text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 26.1 ( $\text{CH}_3$ ), 125.0 ( $p\text{-C}$ ), 127.3 ( $\text{CMe}_2$ ), 128.1 ( $m\text{-C}$ ), 128.4 ( $o\text{-C}$ ), 142.1 ( $\text{BC}$ ), 149.7 ( $\text{NC}$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 42.5$  ( $v_{1/2} \approx 950$  Hz). –  $\text{UV}$  ( $n\text{-Hexan}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 228$  sh ( $\epsilon = 32\,800$ ), 276 nm (19100). –  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  574 ( $M^{\oplus}$ , 100%), 234 (40%), 194 (90%), 165 (40%).

[12] G. Wilke, *Angew. Chem. 100* (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 185.

[13] Vgl. B. Wrackmeyer, R. Köster in R. Köster (Hrsg.): *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/3c*, Thieme, Stuttgart 1984, S. 377–611; H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Basic Princ. Prog.* 14 (1978) 29–61.

[14] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5179, 5182.

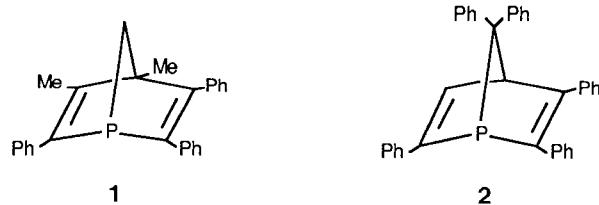
[15] H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 289 (1957) 262.

## Phosphanorbornadiene als Liganden in der übergangsmetallkatalysierten Synthese \*\*

Von *Denis Neibecker\** und *Régis Réau*

Seit Wilkinson et al. gezeigt haben<sup>[11]</sup>, daß Phosphanrhodiumkomplexe die weitaus besten Katalysatoren für die Hydroformylierung von  $\alpha$ -Olefinen sind, ist intensiv nach Phosphanliganden gesucht worden, die die Aktivität und Selektivität dieser Katalysatorsysteme verbessern<sup>[21]</sup>. Trotz der Erprobung einer großen Zahl von Phosphanliganden gelang es jedoch bisher nicht, die Selektivität bei der Hydroformylierung von Olefinen, insbesondere von funktionallisierten Olefinen, so zu verbessern, daß diese Reaktion zu einem wertvollen Synthesewerkzeug geworden wäre. Insofern ist nach wie vor jedes neusynthetisierte Phosphan potentiell von Interesse für die Entwicklung effizienterer Katalysatoren.

Die von Mathey et al. 1981 erstmals beschriebenen Phosphanorbornadiene **1** und **2**<sup>[3]</sup> sind mittlerweile leicht zugängliche Substanzen. Sie sind gemäß ihren Tolman-Parametern<sup>[4]</sup> schwache, sterisch gehinderte  $\sigma$ -Donor-Liganden<sup>[5]</sup>.



Da bekannt ist, daß Phosphane mit diesen Eigenschaften sowohl die Aktivität als auch die Selektivität des Rhodium-

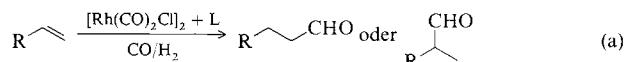
[\*] Dr. D. Neibecker, Dr. R. Réau

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Unité No. 8241,  
liée par conventions à l'Université Paul Sabatier et à l'Institut National  
Polytechnique

205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und von der Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE) (Stipendium für *R. R.*) gefördert. Wir danken Dr. *F. Mathey* und *A. Breque* von der Ecole Polytechnique, Palaiseau (Frankreich), für die Phosphanorbornadiene sowie Dr. *F. Mathey*, Dr. *S. Lecolier* (SNPE) und Dr. *I. Tkatchenko* (CNRS) für hilfreiche Diskussionen.

katalysatoren bei der Hydroformylierung von Olefinen erhöhen<sup>[6]</sup>, untersuchten wir *in situ* aus Phosphanorbornadien und  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  als Katalysatorvorläufer erzeugte Katalysatoren, ein gängiges Verfahren bei der Hydroformylierung<sup>[2]</sup> [Gl. (a); dppb = 1,4-(Diphenylphosphino)butan].



$$\begin{array}{ll} \mathbf{3}, \text{R} = n\text{Bu} & \mathbf{4}, \text{R} = \text{Ph} \\ & \mathbf{5}, \text{R} = \text{COOEt} \end{array}$$

L = PPh<sub>3</sub>, dppb, **1**, **2**

Zunächst verglichen wir die Aktivitäten der Phosphanorbornadiene bei der Hydroformylierung von 1-Hexen unter Standardbedingungen<sup>[2]</sup> mit der von Triphenylphosphan, dem großtechnisch verwendeten Phosphanliganden<sup>[7]</sup> (Tabelle 1). Die (Phosphanorbornadien)rhodiumkomplexe zeigen bei gleicher Stereoselektivität wie der  $\text{PPh}_3$ -Rhodiumkomplex – es entsteht vorwiegend *n*-Heptanal 3 – eine wesentlich größere Aktivität. Nebenreaktionen wie eine Hy-

Tabelle 1. Hydroformylierung von 1-Hexen [a]

Phosphan	Umsatz [%]	Ausbeute an Aldehyden [%]	3 [%]	TOF [b] [h <sup>-1</sup> ]
PPh <sub>3</sub>	6	100	71	39
<b>1</b>	27	100	68	204
<b>2</b>	62	100	68	402

[a] [Substrat]/[Rh] = 220, [Phosphan]/[Rh] = 5, 80 °C, CO/H<sub>2</sub> (1/1) 20 bar, 20 min. [b] TOF = Turnover-Zahl, definiert als Mol hydroformyliertes Substrat je Mol Katalysator und Stunde.

dierung oder Isomerisierung des Substrats werden nicht beobachtet. Diese Resultate veranlassen uns, auch die Hydroformylierung von funktionalisierten Olefinen wie Styrol und Acrylsäureethylester zu untersuchen.

Vorversuche mit Styrol bei 40 °C wiesen nur den Rhodiumkomplex von **2** als wirksames Katalysatorsystem aus. Die Ergebnisse unter milderen Reaktionsbedingungen zeigen (Tabelle 2), daß **2** eine wesentlich effizientere Katalyse ermöglicht als Triphenylphosphan, der bislang wirksamste Ligand bei der Hydroformylierung von Styrol<sup>[8]</sup>. Dieses Ergebnis läßt auf eine selektive Produktion nicht nur von Hydratropaldehyd **4** (einem Ausgangsmaterial für Kosmetika, Pharmazeutika und Polymere<sup>[9]</sup>), sondern allgemein von 2-Arylpropionaldehyden hoffen, deren korrespondierende Säuren als fiebersenkende Medikamente Verwendung finden<sup>[10]</sup>.

Tabelle 2. Hydroformylierung von Styrol [a].

Phosphan	Umsatz [%]	Ausbeute an Aldehyden [%]	4 [%]	TOF [b] [h <sup>-1</sup> ]
$\text{PPh}_3$	10	100	95	3.6
<b>2</b>	46	100	91	17

[a]  $[\text{Substrat}]/[\text{Rh}] = 220$ ,  $[\text{Phosphan}]/[\text{Rh}] = 5$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1/1) 20 bar, 360 min. [b] Siehe Fußnote in Tabelle 1.

Bisherige Arbeiten zur Hydroformylierung von Acrylsäureethylester zeigten, daß drastische Reaktionsbedingungen (typischerweise 150 °C, 100 bar) nötig sind und daß ausschließlich (Diphosphan)rhodiumkomplexe katalytisch aktiv sind<sup>[11]</sup>. Trotz dieser Ergebnisse wurde die Aktivität der

Tabelle 3. Hydroformylierung von Acrylsäureethylester [a].

Phosphan	Umsatz [%]	Ausbeute an Aldehyden [%]	5 [%]	TOF [b] [h <sup>-1</sup> ]
dppb	56	100	100	11
<b>2</b>	71	100	100	14
<b>1</b>	70	100	100	15

[a] [Substrat]/[Rh] = 220, [Phosphan]/[Rh] = 5, 25 °C, CO/H<sub>2</sub> (1/1) 20 bar, 720 min. [b] Siehe Fußnote in Tabelle 1.

(Phosphanorbornadien)rhodiumsysteme bei der Hydroformylierung von Acrylsäureethylester bei 25 °C untersucht. Als Vergleich diente das  $(dppb)_2\text{Rh}$ -System, das bisher aktivste und selektivste Katalysatorsystem für diese Reaktion<sup>[12]</sup>. Die Ergebnisse (Tabelle 3) zeigen, daß die Hydroformylierung von Acrylsäureethylester auch unter milden Bedingungen möglich ist und daß auch ein (Monophosphan)rhodium-System diese Reaktion wirksam katalysiert; die Katalysatorsysteme mit den Phosphanorbornadienliganden **1** und **2** sind dabei sogar aktiver als das bislang aktivste Diphosphansystem. Die Hydroformylierung führt mit einer Stereoselektivität von 100% zu 2-Formylpropionsäureethylester **5**.

Die Phosphanorbornadiene **1** und **2** haben sich als wertvolle Liganden für Rhodiumkatalysatoren zur Hydroformylierung von Olefinen erwiesen. Mit ihnen lassen sich Katalysatorsysteme herstellen, die unter sehr milden Reaktionsbedingungen hochaktiv und -selektiv sind. Da sich diese Systeme an drei chemisch sehr unterschiedlichen Substraten als wirksam erwiesen haben, dürften sie sich zur Hydroformylierung vieler weiterer, insbesondere funktionalisierter Olefine eignen.

## *Experimentelles*

Die Hydroformylierungen wurden in einem teflonbeschichteten 100 mL-Autoklav aus rostfreiem Edelstahl durchgeführt. Der Autoklav ist mit einem Magnet-Rührer, einem Sicherheitsventil, einem Kugelventil für die Zugabe von Flüssigkeiten, einem Manometer und einem Ventil zum Ein- und Ablassen von Gasen ausgestattet. In einem typischen Versuch wurden 0.02 mmol  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  und 0.2 mmol des Liganden in den Autoklaven eingewogen. Der Autoklav wurde evakuiert und mit Argon gefüllt. Anschließend wurden 8 mL Toluol, die 9 mmol Substrat und 0.4 mmol  $\text{NEt}_3$  enthielten, über das Kugelventil in den Autoklaven gebracht. Nach Verschließen dieses Ventils wurden 10 bar  $\text{CO}$  und 10 bar  $\text{H}_2$  eingelassen. Der Autoklav wurde innerhalb von 5 min auf die erforderliche Temperatur thermostatisiert und nach der Reaktionszeit (Tabellen 1–3) auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann ließ man das in ihm enthaltene Gasgemisch in etwa 1 h in einen gut belüfteten Abzug entweichen. Die Reaktionsprodukte wurden unter Argon in einem Schlenk-Rohr gesammelt und gaschromatographisch analysiert. Der Umsatz an Substrat und die Stereoselektivität bezüglich der Aldehyde **3**, **4** und **5** wurden relativ zu internen Standards bestimmt.

Eingegangen am 21. November 1988 [Z 3062]

### CAS-Registry-Nummern:

**1:** 79032-37-4/**2:** 79032-31-8/**3:** 111-71-7/**4:** 93-53-8/**5:** 27776-62-9/dppb: 7688-25-7/[Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>: 14523-22-9/PPh<sub>3</sub>: 603-35-0/Styrol: 100-42-5/1-Hexen: 592-41-6/Acrylsäureethylester: 140-88-5.

- [1] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1968, 3133.
- [2] J. Falbe: *New Synthesis with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin 1980.
- [3] F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4595.
- [4] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.
- [5] Der sterische Tolman-Parameter  $\theta$  für 1 wurde aus den Strukturdaten zu  $147^\circ$  bestimmt; er ist somit mit dem von  $\text{PPh}_3$  ( $\theta = 145^\circ$ ) vergleichbar [4]. Die elektronischen Tolman-Parameter  $v$  für 1 und 2 wurden zu  $2070.4$  bzw.  $2072.9 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt; der für 1 liegt damit zwischen den Werten für  $\text{PPh}_3$  ( $v = 2068.9 \text{ cm}^{-1}$ ) und Tris(4-chlorphenyl)phosphan ( $v = 2072.8 \text{ cm}^{-1}$ ), der für 2 nahe dem Wert für Tris(4-chlorphenyl)phosphan [4].
- [6] J. D. Unruh, J. R. Christenson, *J. Mol. Catal.* 14 (1982) 19; W. R. Moser, C. J. Papile, D. A. Brannon, R. A. Durwell, S. J. Weininger, *ibid.* 41 (1987) 271.
- [7] K. Weissermel, H. J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, 3. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987; *Industrial Organic Chemistry*, Verlag

Chemie, Weinheim 1978; *Chimie Organique Industrielle*, Masson, Paris 1981.

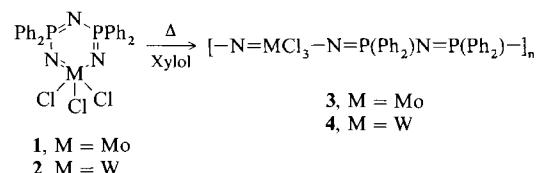
- [8] T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *J. Mol. Catal.* 6 (1979) 1; A. Cerriotti, L. Goulaeschelli, G. Longoni, M. C. Malatesta, O. Strumolo, *ibid.* 24 (1984) 309.
- [9] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 964.
- [10] G. Paninello, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7122; D. P. Riley, D. P. Getman, G. R. Beck, R. M. Heintz, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 287.
- [11] M. Matsumoto, M. Tamura, *J. Mol. Catal.* 16 (1982) 195.
- [12] M. Tanaka, T. Hayashi, I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1979) 2351.

## Synthese und Analyse von Polyphosphazenen mit $MCl_3$ -Einheiten in der Polymerkette \*\*

Von *Herbert W. Roesky\** und *Michaela Lücke*

In den letzten Jahren ist das Interesse an einer Forschung, die sich nicht nur innerhalb der traditionellen Grenzen der Anorganischen Chemie bewegt, immer größer geworden. So führt die Kombination von Elementen der Haupt- und Nebengruppen zu neuen Katalysatoren und neuen Vorstufen für keramische und elektronische Materialien<sup>[1]</sup>. Allcock et al. berichteten kürzlich über Polyphosphazene mit Metallkomplexfragmenten in der Seitenkette, die auf ihre Eignung als derartige Systeme untersucht werden<sup>[2]</sup>. Uns ist es jetzt gelungen, Übergangsmetalle direkt in die Polymerkette einzubauen und so die ersten Polymetallaphosphazene zu erhalten.

In diesen neuartigen Polymeren ist je Monomereneinheit ein Phosphoratom durch ein Übergangsmetallatom ersetzt; sie werden thermisch über eine Ringöffnung<sup>[3]</sup> von **1**<sup>[4]</sup> oder **2**<sup>[5]</sup> in Xylool erhalten.



Bemerkenswert sind die Eigenschaften von **3** und **4**: Sie werden sogar in siedendem Wasser praktisch nicht hydrolysiert und zersetzen sich auch bei etwa 300 °C noch nicht. Die Elementaranalysen ergeben, daß Eliminierungen als Nebenreaktionen nicht auftreten.

Die Molmassen der in THF löslichen Anteile wurden durch HPLC<sup>[6]</sup> (Tabelle 1) und Viskosität<sup>[7]</sup> mit Hilfe

Tabelle 1. Molmassen der in THF löslichen Anteile von **3** und **4** und ihre prozentualen Anteile

Polymer	Molmasse [a]	Anteil an Polymer mit dieser Molmasse [%]
<b>3</b>	11 800	41
	34 500	57
<b>4</b>	11 800	31
	34 500	40
	68 000	28

[a] Die durch HPLC ermittelten Molmassen konnten durch Gelpermeationschromatographie bestätigt werden.

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. Lücke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Wegner, Mainz, danken wir für seine großzügige Unterstützung.