

Tabelle 3. Hydroformylierung von Acrylsäureethylester [a].

Phosphan	Umsatz [%]	Ausbeute an Aldehyden [%]	5 [%]	TOF [b] [h ⁻¹]
dppb	56	100	100	11
2	71	100	100	14
1	70	100	100	15

[a] [Substrat]/[Rh] = 220, [Phosphan]/[Rh] = 5, 25°C, CO/H₂ (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)₂Rh-System, das bisher aktivste und selektivste Katalysatorsystem für diese Reaktion^[1,2]. 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 [Rh(CO)₂Cl]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 NEt₃ enthielten, über das Kugelventil in den Autoklaven gebracht. Nach Verschließen dieses Ventils wurden 10 bar CO und 10 bar H₂ eingelassen. Der Autoklav wurde innerhalb von 5 min auf die erforderliche Temperatur thermostabilisiert und nach der Reaktionszeit (Tabellen 1–3) auf –40°C gekühlt. Dann ließ man das in ihm enthaltende 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:** 27772-62-9/dppb: 7688-25-7/[Rh(CO)₂Cl]₂: 14523-22-9/PPh₃: 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 θ für **1** wurde aus den Strukturdaten zu 147° bestimmt; er ist somit mit dem von PPh₃ ($\theta = 145^\circ$) vergleichbar [4]. Die elektronischen Tolman-Parameter für **1** und **2** wurden zu 2070.4 bzw. 2072.9 cm⁻¹ bestimmt; der für **1** liegt damit zwischen den Werten für PPh₃ ($\nu = 2068.9\text{ cm}^{-1}$) und Tris(4-chlorphenyl)phosphan ($\nu = 2072.8\text{ cm}^{-1}$), der für **2** nahe dem Wert für Tris(4-chlorphenyl)phosphan [4].
- [6] J. D. Unruh, J. R. Christensen, *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.

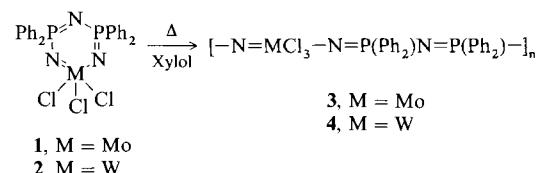
- [8] T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *J. Mol. Catal.* 6 (1979) 1; A. Cerriotti, L. Goulaschelli, G. Longoni, M. C. Malatesta, O. Stremolo, *ibid.* 24 (1984) 309.
- [9] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 964.
- [10] G. Paninello, J. K. Stille, *J. Am. 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 MCl₃-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^[1]. Allcock et al. berichteten kürzlich über Polyphosphazene mit Metallkomplexfragmenten in der Seitenkette, die auf ihre Eignung als derartige Systeme untersucht werden^[2]. 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^[3] von **1**^[4] oder **2**^[5] 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^[6] (Tabelle 1) und Viskositätmetrie^[7] 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 [%]
3	11 800	41
	34 500	57
4	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.

von Polystyrol-Eichstandards^[8] bestimmt. Die aus den Viskositätsmessungen erhaltenen Grenzviskositäten für die löslichen Anteile von **3** und **4** wurden mit denen der Polystyrol-Eichstandards verglichen (Abb. 1)^[9]. Daraus ergaben sich

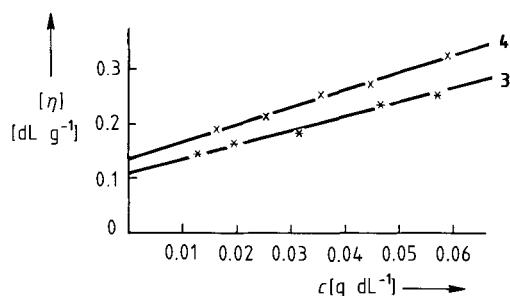


Abb. 1. Grenzviskositäten der Polymergemische zur Ermittlung der mittleren Molmassen \bar{M} von **3** und **4** (**3**: $[\eta] (c \rightarrow 0) = 0.11$; $\bar{M} = 24\,000$; **4**: $[\eta] (c \rightarrow 0) = 0.14$; $\bar{M} = 37\,000$).

mittlere Molmassen von 24 000 für **3** und 37 000 für **4**. Da **3** und **4** Polyelektrolytcharakter zeigen, mußte bei diesen Viskositätsbestimmungen das Leitsalz Tetraethylammoniumtetrafluoroborat zugesetzt werden, um einen normalen Verlauf der Messungen zu gewährleisten.

Über die Verwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Polymetallaphosphazene werden wir später berichten.

Experimentelles

3: 0.2 g (0.32 mmol) **1** werden in 50 mL wasserfreiem Xylol in N₂-Atmosphäre 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf 40 °C erwärmt. Nach 1.5–2 h erhöht man die Temperatur auf 80 °C. Die Reaktion ist nach 12–16 h beendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum (10⁻³ Torr) bleibt ein hellgelbes, feines Pulver, das zu 55% in Xylol löslich ist. Dieser lösliche Anteil löst sich auch in THF und ist gegenüber siedendem Wasser inert. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1590 w, 1485 w, 1440 m, 1410 w, 1260 vs, 1220 w, 1170 m, 1100 s, 1040 s, 960 m, 940 m, 900 m, 860 m, 800 vs, 740 w, 730 m, 690 m, 580 w, 540 s, 510 m cm⁻¹.

4: 0.2 g (0.28 mmol) **2** werden in 50 mL wasserfreiem Xylol in N₂-Atmosphäre 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird anschließend 1 h bei 60 °C und weitere 20 h bei 110 °C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum bleibt ein hellbrauner Festkörper, der zu 50% in Xylol löslich ist. Dieser lösliche Anteil löst sich auch in THF und ist gegenüber siedendem Wasser inert. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1590 w, 1480 w, 1435 vs, 1400 w, 1260 vs, 1175 w, 1150 w, 1120 s, 1060 m, 1035 m, 1020 m, 995 w, 970 m, 923 m, 800 s, 770 w, 750 m, 730 vs, 690 sh, 610 w, 550 s, 500 s cm⁻¹.

Eingegangen am 29. September,
veränderte Fassung am 12. Dezember 1988 [Z 2983]

- [1] F. L. Carter: *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York 1982; L. L. Hench, D. R. Ulrich: *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Wiley, New York 1984; H. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 309.
- [2] H. R. Allcock, J. L. Desorcie, G. H. Riding, *Polyhedron* 6 (1987) 119.
- [3] R. H. Neilson, P. Wisian-Neilson, *Chem. Rev.* 88 (1988) 541.
- [4] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, H. G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 847.
- [5] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 98 (1986) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 477.
- [6] Arbeitsvorschrift für HPLC: Säule LiChroCART® 250-4, LiChrospher® 1000 RP-8 (10 µm). Durchflußrate 0.5 mL min⁻¹, Vorschub 10 mm min⁻¹, Druck 576 psi (= 41.3 bar), Temperatur 25 °C, Lösungsmittel THF/Methanol 1/99 oder THF/Wasser 55/45. Injektionsvolumen 1 µL. UV-Detektion von **3** und **4** bei 230 nm und von den Polystyrol-Eichstandards 11 800, 34 500 und 68 000 [8] bei 254 nm. Konzentrationen an **3**, **4** und den Polystyrol-Eichstandards 1 µg mL⁻¹. Analysiert wurden die Polymergemische **3** und **4**. Anschließend wurden deren Chromatogramme mit denen der Eichstandards verglichen.

- [7] KPG®-Ubbelohde-Viskosimeter Oa. 15 mL/25 °C. **3** und **4** werden als Polymergemische in 15 mL THF gelöst und nach Zugabe von 20–30 mg Tetraethylammoniumtetrafluoroborat bei 25 °C viskosimetrisch untersucht. Durch Auftragen der Grenzviskositäten gegen die Konzentration wird der Staudinger-Index $[\eta]$ ermittelt.
- [8] Polystyrol-Eichstandards für die lipophile Gelpermeationschromatographie der Fa. Merck, Darmstadt.
- [9] Die Polystyrol-Eichstandards der Molmassen 11 800, 34 500, 68 000 und 127 000 werden jeweils in 15 mL THF bei 25 °C vermessen. Die Eichkurve erhält man, indem die ermittelten Staudinger-Indices $[\eta]$ gegen die Molmassen aufgetragen werden.
- [10] M. Hoffmann, H. Krämer, R. Ruhn: *Polymeranalytik I*, Thieme, Stuttgart 1977.

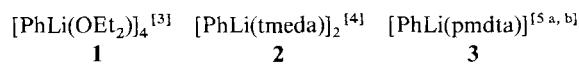
Synthese und Struktur von Bis[μ -phenyl(pentamethyldiethylentriamin)natrium], einem Phenylnatrium-Solvat**

Von Uwe Schümann, Ulrich Behrens und Erwin Weiss*

Das schon recht lange bekannte Phenylnatrium^[1] konnte erst viel später durch die Umsetzung (a) in relativ reiner Form hergestellt werden^[2].



Einkristalle waren, ebenso wie bei Phenyllithium, bisher nicht erhältlich, daher sind die Strukturen dieser wichtigen Alkalimetallverbindungen noch ungeklärt. Phenyllithium wurde jedoch schon in drei verschiedenen solvatisierten Formen röntgenographisch untersucht und lag je nach Solvens tetramer (**1**), dimer (**2**) oder monomer (**3**) vor.

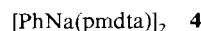


tmada = Tetramethylethylenediamin

pmdta = Pentamethyldiethylentriamin

1–3 sind somit ausgezeichnete Beispiele für den Einfluß des Solvens auf die Struktur von Organolithiumverbindungen. Mit zunehmender Haptizität der Liganden nimmt der Assoziationsgrad der Komplexe ab. Der dreizähnige Ligand pmdta erwies sich auch im Fall von Allyllithium als bestens zur Stabilisierung der monomeren Form geeignet^[6] und bot sich deshalb für unsere Versuche zur Synthese eines Phenylnatrium-Solvats an.

Tatsächlich entsteht aus NaPh und pmdta in Hexan das 1:1-Addukt **4**, von dem für eine Röntgenstrukturanalyse ge-



eignete Kristalle gewonnen werden konnten. Ihre Untersuchung ergab die in Abbildung 1 gezeigte Struktur^[7]. Entgegen den Erfahrungen mit LiPh ist das Solvat von NaPh mit dem dreizähnigen Liganden pmdta nicht monomer, sondern dimer. Hierin manifestiert sich der größere Ionenradius von Na⁺, d.h. Li⁺ bevorzugt in vielen seiner Solvate die Koordinationszahl 4, während bei Na⁺ eine höhere Koordinationszahl möglich ist.

In **4** sind die Na⁺-Ionen extrem verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert; die N1/3-Na-N2-Winkel betragen nur et-

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. U. Schümann, Prof. Dr. U. Behrens
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 38. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 37. Mitteilung: E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 1.