

steht aus einem Singulett ($\delta = 44.2$) mit schwachen ^{199}Hg -Satelliten ($J_{\text{P-Hg}} = 603 \text{ Hz}$). Die für Komplexe mit direkten P-Hg-Bindungen typischen $^1J_{\text{P-Hg}}$ -Werte liegen im Bereich von ca. 4300 bis 5700 Hz^[4, 5]. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind daher eindeutig unvereinbar mit einer direkten P-Hg-Bindung. Die ^1H -NMR-Daten zeigen die Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ mit $\delta = 7.22\text{--}7.61$ (m, 40H, Ph_2P) und 2.77 (m, 4H, CH_2) sowie von terminalem Isocyanid mit $\delta = 3.10$ (s, 24H, CNCH_3) und verbrückendem Isocyanid mit $\delta = 2.19$ (s, 6H, $\mu\text{-CNCH}_3$). Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Diffusion erhalten^[6]. Die Struktur des Kations von **2** zeigt Abbildung 1.

Das Kation von **2** besteht aus einem zentralen Quecksilber(II)-Ion, das ausschließlich von vier Nickelatomen koordiniert ist ($\delta_{\text{Ni-Hg}}$ (Mittelwert) = $2.65(3) \text{ \AA}$). Die vier Nickelatome zeigen paarweise zwei kurze Ni-Ni-Abstände ($\delta_{\text{Ni-Ni}}$ (Mittelwert) = $2.542(2) \text{ \AA}$). Jedes Ni₂-Paar ist durch einen $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ - und einen CNMe-Liganden verbrückt. Zusätzlich ist jedes Nickelatom von zwei terminalen CNMe-Liganden koordiniert. Der Komplex sieht aus, als wäre ein Hg^{2+} -Ion von zwei neutralen $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CNMe})(\text{CNMe})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ -Fragmenten koordiniert. Die μ -Methylisocyanid-Liganden sind *cis*-ständig. Eine Darstellung des $[\text{HgNi}_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ -Rumpfes zeigt Abbildung 2.

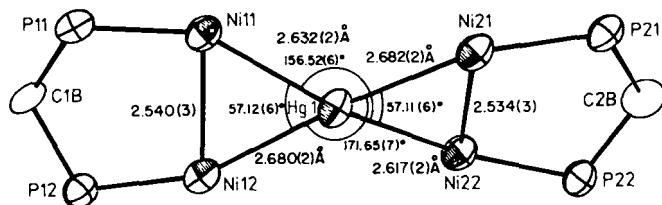


Abb. 2. Struktur des $[\text{HgNi}_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ -Kerns (Phenylringe der Übersichtlichkeit halber weggelassen), mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.

Der $[\text{HgNi}_4]^{2+}$ -Kern weicht mit einem Torsionswinkel von $34.6(1)^\circ$ von der Planarität ab. Die Ni-Hg-Bindungen variieren von $2.617(2)$ bis $2.682(2) \text{ \AA}$ und sind etwas länger als die einzige bisher charakterisierte Ni-Hg-Bindung in $[(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{Hg-Ni}(\text{GePh}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]_x$ ($2.462(3) \text{ \AA}$)^[7]. Die Gesamtwechselwirkung zwischen den beiden $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CNMe})(\text{CNMe})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ -Fragmenten und Hg^{2+} ist ähnlich wie die in einem linearen $(\pi\text{-Donor})_2\text{Hg}$ -Komplex. Die Mittelpunkte der Ni11-Ni12- und Ni21-Ni22-Bindungen haben einen Abstand von $2.002(2)$ bzw. $1.963(2) \text{ \AA}$ zum zentralen Hg^{2+} -Ion. Der Winkel (Ni11-Ni12)-Hg-(Ni21-Ni22) beträgt 170.3° . Extended-Hückel-MO-Berechnungen zeigen, daß das HOMO von **1** $\text{Ni}_2(d_{xy})$ -Charakter hat^[14, 8]. Die Stabilität von **2** scheint daher teilweise aus einer $\text{Ni}_2(d_{xy})\text{-Hg}^{2+}$ -(p_x)-Wechselwirkung zu resultieren. Es gibt bisher keine dem Komplex **2** ähnelnden Verbindungen. Shaw et al. haben mehrere zweikernige Ni-Hg-Komplexe dargestellt, die aber keine Ni-Hg-Bindungen enthalten^[4]. **2** am nächsten kommen vielleicht $[\mu_4\text{-Hg}\{(\mu_3\text{-C}_2\text{tBu})(\text{CO})_9\text{Ru}_3\}_2]$, dargestellt von Rosenberg et al.^[9], und der lineare „Sandwich“-Cluster $[\{\text{Hg}(\text{Pt}_3(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC})_6)_2\}]$, dargestellt von Yamamoto et al.^[10].

Eingegangen am 14. Juli 1989,
veränderte Fassung am 9. Januar 1990 [Z 3442]

- [1] a) D. L. DeLaet, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Organometallics* **5** (1986) 1807; b) D. L. DeLaet, R. Del Rosario, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 754; c) D. L. DeLaet, P. E. Fanwick, C. P.

- Kubiak *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1412; d) F. R. Lemke, D. L. DeLaet, J. Gao, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6904.
[2] a) J. Ni, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2017; b) H. P. Kim, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Organomet. Chem.* **346** (1988) C39; c) K. S. Ratliff, G. K. Brooker, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Angew. Chem.* **102** (1990) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) Nr. 4; d) K. S. Ratliff, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Polyhedron*, im Druck.
[3] J. Gong, C. P. Kubiak, *Inorg. Chim. Acta* **162** (1989) 19.
[4] X. L. R. Fontaine, S. J. Higgins, C. R. Langrick, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 777.
[5] A. L. Balch, U. M. Olmsted, S. P. Rowley, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 227S.
[6] Kristalle des Komplexes wurden als $2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch langsame Diffusion von Et_2O in eine Acetonitril-Lösung von **2** erhalten. Es gibt keine einfache Erklärung für die unerwartete Anwesenheit von MeOH und H_2O in den Kristallen, aber ihr Vorliegen wurde durch das ^1H -NMR-Spektrum der in CD_3CN gelösten kristallinen Substanz bestätigt. Kristalldaten für $2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{HgNi}_4\text{Cl}_4\text{P}_4\text{O}_2\text{N}_{11}\text{C}_{73}\text{H}_{43}$, $M = 1906.40$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 16.511(6)$, $b = 16.694(4)$, $c = 17.927(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 66.48(3)$, $\beta = 65.76(3)$, $\gamma = 74.93(2)^\circ$, $V = 4103(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.543 \text{ g cm}^{-3}$. Kristallabmessungen: $0.47 \times 0.26 \times 0.17 \text{ mm}^3$. Die Struktur wurde mit SHELX-86 gelöst. Die restlichen Atome wurden mit DIRDIF und sukzessiven „Least-Squares“-Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Die Struktur wurde bis zu R - und R_w -Werten von 0.056 bzw. 0.061 verfeinert (5273 beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, MoK_α -Strahlung). Empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 32.5 \text{ cm}^{-1}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein/Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54 156, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[7] L. N. Zakharov, Y. T. Struchkov, *Cryst. Struct. Commun.* **9** (1980) 549.
[8] K. S. Ratliff, D. L. DeLaet, J. Gao, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), im Druck.
[9] a) S. Hajela, B. M. Novak, E. Rosenberg, *Organometallics* **8** (1989) 468; b) E. Rosenberg, K. King, R. Fahmy, A. Tiripicchio, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3626; c) E. Rosenberg, K. Hardcastle, S. Ermer, K. King, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1339; d) E. Rosenberg, J. Wang, R. G. Gellert, *Organometallics* **7** (1988) 1093.
[10] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, T. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2329.

Wasserlösliche Metall-Komplexe des sulfonierten Triphenylphosphans TPPTS: Reindarstellung und Verwendung für Katalysen**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Jürgen A. Kulpe, Jürgen Kellner, Herbert Riepl, Helmut Bahrmann und Werner Konkol

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Die großtechnische Verwendung wasserlöslicher Rhodium-Komplexe des sulfonierten Triphenylphosphans $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3^-\text{Na}^+)_3$ (TPPTS) im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren ist als methodischer Fortschritt in der Homogenkatalyse mit Organometall-Komplexen zu bewerten^[1, 2], da bei Wasser als Lösungsmittel für Katalysatoren in einem zweiphasigen Medium diese einfach von den hydrophoben Produkten abgetrennt werden können. Außerdem ist die Propen-Hydroformylierung nach diesem Verfahren regioselektiver^[3]; das Produktionsvolumen an Butyraldehyden umfaßt derzeit ca. 300 000 t pro Jahr. Katalysatoren, deren Wasserlöslichkeit auf COOH -, NH_2 - und SO_3 -Gruppen in den Liganden basiert, scheinen sich auch bei anderen

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. J. A. Kulpe, Dr. J. Kellner, H. Riepl
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Dr. H. Bahrmann, Dr. W. Konkol
Hoechst Aktiengesellschaft, Werk Ruhrchemie
Postfach 130160, D-4200 Oberhausen 11

[**] Wasserlösliche Metallkomplexe und Katalysatoren. 1. Mitteilung. – TPPTS = Natriumsalz der 3,3',3''-Phosphantrityltribenzolsulfonsäure.

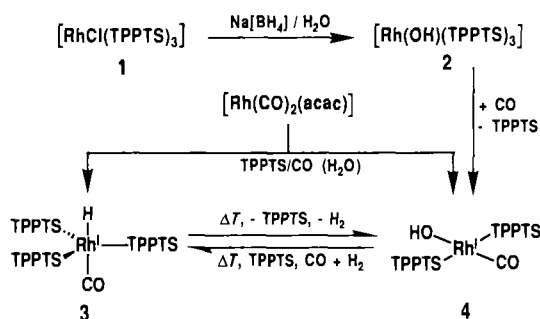
Prozessen^[4] und zur Stabilisierung von Metallkolloiden^[5] allmählich durchzusetzen.

Von besonderer Bedeutung ist der erstmals von *Kuntz* eingesetzte TPPTS-Ligand, weil er einfach, in großen Mengen und billig zugänglich ist^[6]. Ferner sollte er ähnlich wie Triphenylphosphan (TPP) mit den meisten Übergangsmetallen Komplexe bilden. Allerdings sind die bisher bekannt gewordenen TPPTS-Metall-Komplexe analytisch unzureichend oder fehlerhaft charakterisiert^[1, 7]. Hauptsächlich ist dies auf die extreme Wasserlöslichkeit von TPPTS (ca. 1.1 kg L^{-1} ^[1b]) zurückzuführen, die die Freiheit bei der Wahl von Lösungsmitteln und Reinigungsmethoden stark einschränkt.

Durch Adaption und Optimierung der Gel-Permeations-Chromatographie haben wir jetzt die Voraussetzungen für eine breite Erschließung der wasserlöslichen TPPTS-Komplexe geschaffen. Es wurden exemplarisch ca. vierzig *analytisch reine* Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[L_n M_x (TPPTS)_z \cdot (H_2O)_3]_z$ synthetisiert^[8]. Die Synthese gelingt wahlweise durch den Ersatz von Liganden wie CO, THF, TPP durch TPPTS oder durch die Umsetzung von TPPTS mit Metallsalzen, gegebenenfalls in Gegenwart zusätzlicher, als Liganden oder Reduktionsmittel wirkender Reagentien. Produktgemische werden in wäßriger Lösung an hydrophilen Gelen getrennt, wobei das Laufmittel dem jeweiligen Trennproblem angepaßt wird. Als Trägermaterialien haben sich Sephadex G-15/G-25 und Fractogel TSK HW-40 im Temperaturbereich 0–40 °C am besten bewährt. Zersetzungen treten unerwartet selten auf. Die Chromatographie wird über UV/VIS- oder Brechungsindex-Dektoren gesteuert. Auf diese Weise lassen sich im Laboratoriumsmaßstab Substanzmengen bis 10 Gramm in einem einzigen Arbeitsschritt reinigen^[2c]. Anders als bisher^[6] ist auch der freie Ligand TPPTS jetzt an Sephadex G-15 rasch und verlustfrei rein zu erhalten; auf andere Art nicht abtrennbare Phosphanoxid-Anteile ($\delta(^{31}\text{P}) = 34.8$) lassen sich auf <0.1 % verringern (HPLC-Bestimmung).

Die TPPTS-Komplexe enthalten immer ein Molekül Wasser pro Natrium-Ion, nachdem sie im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wurden. Nützlich für die Praxis sind folgende Erkenntnisse:

1) TPPTS bildet mit Übergangsmetallsalzen in Wasser vorzüglich lösliche, in diesem Medium aber nicht immer beständige Komplexe. Das Lösungsmittel Wasser kann zu Hydroxo-Komplexen führen, die in der TPP-Komplexchemie selten sind. In Substanz faßbar sind beispielsweise die Rhodium-Komplexe 2 und 4 (Schema 1). Ersterer entsteht anstel-



Schema 1. Bei den Komplexen wurde auf die Angabe von Solvat-Wasser verzichtet; acac = Acetylacetonat.

le des erwarteten Hydrido-Komplexes rasch bei Cl/H-Austauschversuchen an 1 (Nonahydrat), langsamer auch direkt

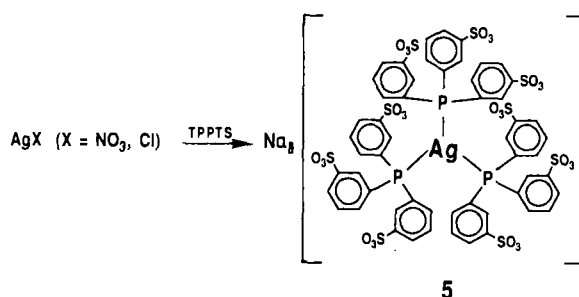
aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ und TPPTS. Wird der Hydroformylierungskatalysator 3 in Wasser gekocht, so bildet sich der Hydroxo-Komplex 4, der aber unter Prozeßbedingungen (CO/H_2) quantitativ in 3 zurückverwandelt wird und deshalb die Hydroformylierung nicht stört. Trotz der Bedeutung TPPTS-haltiger Rhodium-Komplexe für Hydrierungen und Hydroformylierungen hat dieser Aspekt bisher keine Beachtung gefunden. Beide Komplextypen – Hydrido- und Hydroxo-Komplexe – entstehen in TPPTS/Wasser, auch wenn keine weitere Hydrid-Quelle vorhanden ist (Schema 1). Ursache dürfte die katalytische Verschiebung des Wassergasgleichgewichts [Gl. (a)] sein, die zur Hydrid-Bildung führt.



2) TPP- und TPPTS-Komplexe analoger Zusammensetzung sind in ihren ^{31}P -NMR-Daten nahezu identisch, und auch die spektroskopischen Daten weiterer Liganden (z. B. NO, CO, H) sind ähnlich. Stereoelektronische Besonderheiten weist der TPPTS-Ligand also nicht auf.

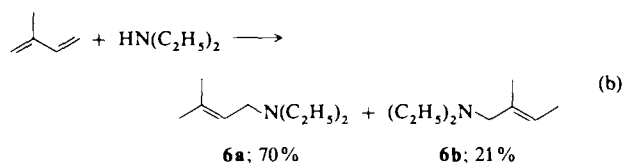
3) TPPTS-Komplexe haben meist kleinere Koordinationszahlen (KZ) als homoleptische TPP-Analoga. Während der Komplex $\text{Ni}(\text{TPP})_4$ bekannt ist, hat der fälschlich als $\text{Ni}(\text{TPPTS})_4$ beschriebene Nickelkomplex^[1] die Formel $\text{Ni}(\text{TPPTS})_3$ (Nonahydrat; auch bei Pd statt Ni^[8b]). Auch den zu $[\text{HRh}(\text{TPP})_4]$ analogen TPPTS-Komplex gibt es nicht; statt dessen entsteht beim Versuch der Synthese via Ligandenaustausch der neue zweikernige Hydroxo-Komplex $[(\text{TPPTS})_2\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2]$. Wir führen diese Tendenz zu Phosphan-ärmeren Komplexen auf die starke Ladungsakkumulation der Ligandenhülle zurück (drei Elektronen pro TPPTS!).

4) Eine natriumärmere Form von komplexiertem TPPTS ist möglich, wenn der Überschuß an negativer Ladung durch das komplexierte Metall-Ion ausgeglichen wird. Typisch ist der Silber(I)-Komplex 5 (KZ 3) mit acht statt neun Natrium-Ionen^[9] (Schema 2). Der entsprechende TPP-Komplex hat die Formel $[\text{Ag}(\text{TPP})_4]^{\oplus}$ (KZ 4). Dieses Beispiel läßt die größere Komplexierungsvielfalt sulfonierter Phosphan-Liganden erahnen.



Schema 2.

5) Der besondere Vorteil der neuen TPPTS-Komplexe ist die bequeme Abtrennbarkeit bei katalytischen Reaktionen. Dies wurde zum Beispiel bei der 1,4-Addition von Diethylamin an Isopren mit dem neuen Katalysator *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{TPPTS})_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}]$ nach Gleichung (b) genutzt. Bei einem Amin/Katalysator-Verhältnis von 1000/1 (80 °C) beträgt der Amin-Umsatz nach 48 h 99 %, die 1,4-Additionsselektivität 91 %. Nach der Phasentrennung ist die wäßrige Katalysatorlösung wiederverwendbar.



Durch gelchromatographische Reinigung sind also erstmals analytisch reine wasserlösliche TPPTS-Komplexe systematisch zugänglich geworden, so daß fehlende Flüchtigkeit und mangelnde Kristallisationsneigung dieser Verbindungen keine Probleme mehr sind. Mit reinen Substanzproben ist jetzt auch die Wirkungsweise solcher Verbindungen als Katalysatoren schlüssiger klärbar.

Experimentelles

a) Reinigung von TPPTS: Eine TPPTS-Rohlösung (in H_2O) aus der TPP-Sulfonierung mit nachgeschalteter Amin-Extraktion [6] enthält ca. 30 Gew.-% TPPTS. Zur Reingewinnung werden 50 mL Lösung auf eine Sephadex-G-15-Säule aufgetragen ($l = 95$, $d = 4$ cm). Bei einer Flußgeschwindigkeit von $54 \text{ mL cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ erhält man fünf Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 330 \text{ nm}$, und Brechungsindex-Detektion) nach 85, 123, 159, 201 bzw. 268 min. Die vierte Fraktion enthält reines TPPTS (als Trihydrat nach Trocknen im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur). ^{31}P -NMR (D_2O , 5°C): $\delta = -5.3$. Korrekte Analyse (C, H, O, P).

b) 2: Eine Lösung von 260 mg (1 mmol) $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 20 mL H_2O wird nach Zugabe von 10 mmol TPPTS in 10 mL H_2O ca. 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Die 1, 2, TPPTS, TPPTS-Oxid (Phosphanoxid) und $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{TPPTS})_2]$, enthaltende Lösung wird an Sephadex G-15 säulenchromatographiert, wobei man das chlorfreie 2 (Nonahydrat) in 92% Ausbeute als rotes Glas erhält. Korrekte Analyse (C, H, O, P, Rh, S). ^{31}P -NMR (109.3 MHz, D_2O , 21°C): $\delta = 35.2$ [dd; $^1J(\text{Rh}, \text{P}_A) = 144 \text{ Hz}$], 53.5 [dt; $^1J(\text{Rh}, \text{P}_B) = 195$, $^2J(\text{P}, \text{P}) = 41 \text{ Hz}$]. - IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1220$ (sh, vs), 1196 (vs), 1038 (vs), 787 (m), 624 (m), 527 (s).

c) Hydroaminierung von Isopren: In einem 100 mL-Laborautoklaven werden eine Lösung von 120 mg (0.08 mmol) $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{TPPTS})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ [8b] in 6 mL H_2O , 8.16 g (0.12 mol) Isopren und 5.86 g (80 mmol) Diethylamin vorgelegt. Anschließend erwärmt man 2 d auf 80°C . Nach Abkühlen und Phasentrennung isoliert man aus der organischen Phase 70% **6a**, 21% **6b** und 8% *N,N*-Diethylaminodimethyloctadiene (Charakterisierung durch GC/MS, GC/IR und ^1H -NMR nach Produktisolierung): Amin-Umsatz 99%.

Eingegangen am 10. Oktober,
veränderte Fassung am 27. November 1989 [Z 3589]

- [1] a) E. G. Kuntz, Fr. Pat. 2314190 (20. Juni 1975) Rhône Poulenc; b) *CHEMTECH* 1987, 570; DBP 2700904 C2 (20. Oktober 1983), Rhône Poulenc.
- [2] Weitere Arbeiten: a) C. Larpent, R. Dabard, H. Patin, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2922; b) C. H. Larpent, H. Patin, *J. Appl. Organomet. Chem.* 1 (1987) 529; c) P. Kalck, P. Escaffre, F. Serein-Spirau, A. Thorez, B. Beson, V. Colleuille, R. Perron, *New J. Chem.* 12 (1988) 687; d) H. Bahrmann, H. Bach, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 611; e) W. A. Herrmann, unveröffentlicht; Dtsch. Pat. Anm. P 3921 295.5 (29. Juni 1989), DE 3822 036 (23. Juni 1989), Hoechst AG; f) I. T. Horvath, R. V. Katsrup, A. A. Oswald, E. J. Mozeleski, *Catal. Lett.* 2 (1989) 85.
- [3] K. Weissmehl, H.-J. Arpe: *Industrielle organische Chemie*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 142.
- [4] Neuerdings werden wasserlösliche sulfonierte chirale Phosphane als Liganden in der enantioselektiven Katalyse erprobt: a) F. Alario, Y. Amrani, Y. Colleuille, T. P. Dang, J. Jenck, B. Morell, D. Sinou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 202; b) Y. Amrani, L. Lecomte, B. Sinou, J. Bakus, I. Toth, B. Heil, *Organometallics* 8 (1989) 542; *J. Organomet. Chem.* 370 (1989) 277.
- [5] a) C. Larpent, H. Patin, *J. Mol. Catal.* 44 (1988) 191; b) G. Schmid, A. Lehnert, *Angew. Chem.* 101 (1989) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 780.
- [6] B. Cornils, EP 0107006 (2. Mai 1984), Ruhrchemie AG.
- [7] C. Larpent, R. Dabard, H. Patin, *New J. Chem.* 12 (1988) 907. Auf die Problematik der Abtrennung von anderen Reaktionsprodukten bei der Herstellung von TPPTS-Metall-Komplexen ist wiederholt hingewiesen worden: [2c] sowie B. Fontal, J. Orlewski, C. C. Santini, J. M. Basset, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4322.
- [8] a) W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, H. Bahrmann, W. Konkol, unveröffentlicht; b) H. Kellner, *Dissertation*, Technische Universität München 1989.
- [9] Chromatographie an Sephadex G-15; farbloses, etwas lichtempfindliches Pulver, Ausbeute 90%. - ^{31}P -NMR ($\text{D}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, -30°C): $\delta = 8.9$ [dd; $^1J(^{107}\text{Ag}, ^{31}\text{P}) = 314$, $^1J(^{109}\text{Ag}, ^{31}\text{P}) = 358 \text{ Hz}$]. Korrekte Analyse (C, H, Ag, Na, O, P, S).

Einfache Synthese von 3-(ω -Halogenalkyl)thiophenen als Grundbausteinen für funktionalisierte Thiophene und Polythiophene **

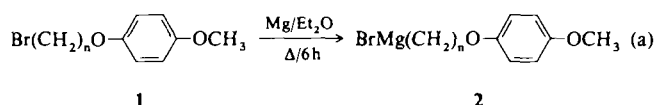
Von Peter Bäuerle*, Frank Würthner und Stephan Heid

Professor Franz Effenberger zum 60. Geburtstag gewidmet

3-Alkylthiophene mit einer endständigen Austrittsgruppe in der Alkylkette sind zentrale Zwischenstufen zur Synthese funktionalisierter 3-Alkyl- und Poly(3-alkylthiophene), die derzeit intensiv untersucht werden^[1]. Die Verknüpfung monomerer Thiophene zu konjugierten Polymeren erfolgt in 2- und 5-Position^[2], so daß die kovalente Anbindung von funktionellen Gruppen über Alkylketten in 3- (und 4-) Stellung möglich ist. Funktionalisierte 3-Alkylthiophene waren bisher oft nur sehr aufwendig durch sukzessive Kettenverlängerung aus 3-Methylthiophen^[3] oder 3-(2-Hydroxyethyl)thiophen^[4] zugänglich, und solche mit kurzer Alkylkette lassen sich nur schwer polymerisieren^[4a].

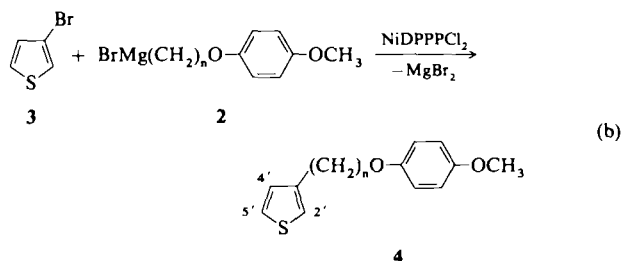
Wir konnten jetzt 3-Alkylthiophene mit einem endständigen Halogensubstituenten und Alkylkettenlängen $n \geq 4$, die als Grundbausteine zur Herstellung von ω -funktionalisierten 3-Alkyl- und Poly(3-alkylthiophenen) verwendet werden können^[5], auf einfache Weise synthetisieren.

Da 3-Lithiothiophen nur eingeschränkt in Alkylierungsreaktionen verwendet werden kann^[6], boten sich zur Synthese von 3-Alkylthiophenen Nickel-katalysierte Grignard-Kupplungen^[7] mit 3-Bromthiophen, das nach neueren Verfahren gut zugänglich ist^[8], und Alkylmagnesiumbromiden an. Die direkte Übertragung dieser Reaktion auf α,ω -Dihalogenalkanen führt jedoch nicht zu den benötigten Mono-Grignard-Verbindungen^[9]. Dagegen lassen sich die aus α,ω -Dihalogenalkanen und Hydrochinonmonomethylether (HCM) einfach herstellbaren endständig substituierten ω -(*p*-Methoxyphenoxy)alkylbromide **1**^[10] leicht mit Magnesium in die entsprechenden Grignard-Verbindungen **2** überführen [Gl. (a)].



Die Verbindungen **1a-e** ($n = 4-6, 8, 10$) werden nahezu quantitativ zu **2a-e** grignardiert (GC-Kontrolle), während 3-(*p*-Methoxyphenoxy)propylbromid **1** ($n = 3$)^[10d] bei der Umsetzung mit Magnesium wie 1,3-Dihalogenpropane unter Eliminierung Cyclopropan bildet^[11].

Die Nickel-katalysierte Grignard-Kupplung mit 3-Bromthiophen **3** und den Alkylmagnesiumbromiden **2a-e** mit 0.1–1 Mol.-% NiDPPPCl_2 ^[12] als Katalysator in siedendem Ether [Gl. (b)] führt zu den bislang nicht bekannten endstän-



[*] Dr. P. Bäuerle, F. Würthner, S. Heid
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Thiophene, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung (AZ I/61 584), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG (Überlassung von 3-Bromthiophen) gefördert. Wir danken Dr. A. Bandi (Universität Stuttgart) für die GC/MS(EI)-Analysen.