

Abb. 4. Oben: Thermische Behandlung des anisotropen Polymakromonomerfilms. Unten: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Films bei verschiedenen Temperaturen A–D wie im oberen Teil dargestellt.

Wir haben ein neues Konzept zur Darstellung flüssigkristalliner Polymere vorgestellt, die nur aus einfach zugänglichen, technischen Monomeren wie Styrol und Methacrylaten bestehen. Dieses Konzept basiert auf der sterischen Überlappung von extrem voluminösen Seitenketten, die das normalerweise flexible Kettenrückgrat in eine gestreckte Konformation mit stark reduzierten Freiheitsgraden zwingt.

Eingegangen am 17. Februar 1995 [Z 7724]

Stichworte: Flüssigkristalle · Polymakromonomere · Polymere · Röntgenstreuung

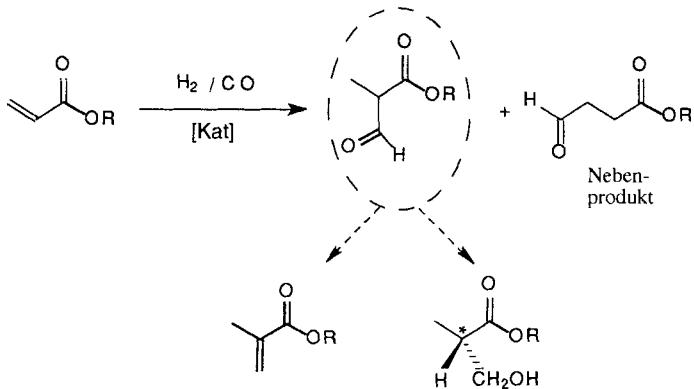
- [1] P. Chaumont, J. Herz, P. Rempp, *Eur. Polym. J.* **1979**, *15*, 459; Y. Yamashita, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* **1981**, *36*, 193; P. Rempp, E. Franta, P. Masson, P. Lutz, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1986**, *72*, 112.
- [2] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, S. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules* **1990**, *23*, 5201; Y. Tsukahara, K. Mikano, A. Segawa, Y. Yamashita, *ibid.* **1989**, *22*, 1546; Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Ukamoto, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1992**, *13*, 409.

- [3] M. Wintermantel, M. Schmidt, Y. Tsukahara, K. Kajiwara, S. Kohjiya, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 279; M. Wintermantel, Dissertation, Universität Bayreuth, 1994; M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, Y. Tsukahara, S. Kohjiya, *Macromolecules*, eingereicht.
- [4] J. D. Bernal, I. Fankuchen, *J. Gen. Physiol.* **1941**, *25*, 111.
- [5] C. Robinson, *Tetrahedron* **1961**, *13*, 219.
- [6] L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1949**, *51*, 627.
- [7] P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1956**, *234*, 73.

Erhöhung der Katalyseaktivität bei der Hydroformylierung von Acrylsäuremethylester durch Verwendung von Zweiphasen- und „Supported-Aqueous-Phase“-Systemen**

Georges Fremy, Eric Monflier, Jean-François Carpentier, Yves Castanet und André Mortreux*

Unter den zahlreichen Hydroformylierungen sind die von α,β -ungesättigten Estern von besonderem Interesse. Viel Aufmerksamkeit fand die Hydroformylierung von Acrylsäureestern zu 2-Formylpropanäureestern, da diese Produkte bei der Synthese von Wirkstoffen eingesetzt werden^[1] und als potentielle Quelle für die besonders wichtigen Methacrylsäureester in Betracht kommen (Schema 1)^[2]. Homogenkatalytische Systeme



Schema 1.

Monomer

Wirkstoffe

auf Rhodiumbasis zeigen gute Katalyseaktivitäten und hohe iso/n -Regioselektivitäten bei Acrylsäureestern, was sich in der großen Zahl von Publikationen widerspiegelt^[3]. Da Rhodium teuer ist, sind für viele Hydroformylierungen Verfahren entwickelt worden, die eine Rückgewinnung des Katalysators, z.B. durch Verwendung wasserlöslicher Phosphane in Zweiphasen-^[4] und „Supported-Aqueous-Phase“-(SAP)-Systemen^[5], ermöglichen. Trotz ihrer Vorteile hatten diese katalytischen Systeme bis heute fast immer das Manko geringer Aktivität; sie sind viel langsamer als die homogenkatalytischen Verfahren. Kürz-

[*] Prof. Dr. A. Mortreux, Dipl.-Chem. G. Fremy, Dr. J.-F. Carpentier,

Prof. Dr. Y. Castanet

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène
Université des Sciences et Technologies de Lille, BP 108
F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 20436585

Dr. E. Monflier
Université d'Artois, Faculté des Sciences Jean Perrin (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde durch die ELF-ATO Co. gefördert.

Tabelle 1. Katalytische Hydroformylierung von Acrylsäuremethylester [a].

Nr.	Phosphan	Toluol/Wasser [mL/mL]	t [min] [b]	Ausbeute Methylpropionate [Mol-%]	Ausbeute Aldehyde [Mol-%]	α/β -Verhältnis [c]	Anfangs-TOF [h ⁻¹] [d]
1	TPP	40/0	140	4.6	95.4	> 200	225
2	DPPB	40/0	90	1.5	98.5	102	350
3	TPPMS	40/30	420	12.3	87.7	10	150
4	TPPTS	40/30	120	3.4	96.6	128	545
5 [e]	TPPTS	40/30	120	3.6	96.4	115	583
6	DPPBTS	40/30	180	68.3	31.7	> 200	220
7 [f]	TPPTS/SiO ₂	40/0.9	120	3.0	97.0	149	870
8 [f]	TPPTS/SiO ₂	40/6	12	5.1	94.9	136	4300
9 [f]	TPPTS/SiO ₂	40/10	120	6.6	93.4	148	570

[a] Reaktionsbedingungen: 0.2 mmol [Rh(acac)(CO)₃]; 2 mmol (Äquiv. P) Phosphan; 100 mmol (Acrylsäuremethylester); T = 50 °C; p = 50 bar (CO/H₂ = 1). [b] Optimierte Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz des Acrylsäuremethylesters. [c] α -Aldehyd/ β -Aldehyd-Verhältnis. [d] Definiert als mol des zu Beginn umgesetzten Acrylsäuremethylesters pro mol Rhodium pro Stunde. [e] [HRh(CO)(TPPTS)₃] wurde als Katalysator eingesetzt. [f] SiO₂ (60 Å, 490 m² g⁻¹, 70–230 mesh): 9 g.

lich wurde über eine Geschwindigkeitserhöhung bei der auf Rhodium basierenden Zweiphasen-Hydroformylierung von 1-Octen mit dreifach sulfoniertem Triphenylphosphoran (TPPTS) in Gegenwart von Triphenylphosphoran (TPP) berichtet^[6]. Unter diesen Zweiphasenbedingungen wurden fast die gleichen Wechselzahlen (turnover frequencies, TOFs) erreicht wie mit den homogenen Systemen^[5e, 6]. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir zweiphasige und heterogenisierte katalytische Systeme zur Hydroformylierung von Acrylsäuremethylester, die im Vergleich zur homogenen Variante eine deutlich höhere Aktivität zeigen.

Zuerst verglichen wir die Aktivitäten und Selektivitäten sulfonierter Phosphane bei der Hydroformylierung von Acrylsäuremethylester unter normalen Zweiphasenbedingungen mit denen von Triphenylphosphoran (TPP) und 1,4-Bis(diphenylphosphino)-butan (DPPB), den üblicherweise unter einphasigen Bedingungen verwendeten Liganden (Tabelle 1). Das (DPPB)Rh-System zeigte die höchste Aktivität und Selektivität (Tabelle 1, Nr. 2)^[3a] und diente als Vergleichssystem.

Die entsprechenden mono- und tetrasulfonierten Analoga (TPPMS bzw. DPPBTS) ergaben geringere Aktivitäten und sehr schlechte Chemo- und Regioselektivitäten für den gewünschten verzweigten Aldehyd (Nr. 3 und 6). Dies war besonders für DPPBTS der Fall, mit dem hauptsächlich das hydrierte Produkt gebildet wurde. Überraschenderweise war bei Verwendung des bekannten trisulfonierten Triphenylphosphans (TPPTS) die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich höher als bei der homogen geführten Reaktion (Nr. 1 und 4)^[17]. Die Selektivitäten für die hydroformylierten Produkte waren ähnlich, und beide Liganden führten fast ausschließlich zum verzweigten Aldehyd. Mit dem Hydridorhodium(I)-Komplex [HRh(CO)(TPPTS)₃] wurden ähnliche Resultate erhalten (vgl. Nr. 4 und 5). Dies deutete auf eine rasche Bildung der katalytisch aktiven Spezies aus ihrer Vorstufe unter den von uns gewählten Bedingungen hin. Über einen derartigen Aktivitätsanstieg beim Übergang vom homogenen zum wässrigen Zweiphasensystem ist unseres Wissens noch nie berichtet worden. Tatsächlich sind selbst in Gegenwart von TPP als Promotorligand^[5e, 6] die Reaktionsgeschwindigkeit in zweiphasigen Systemen fast immer niedriger als in homogenen^[4a, 8].

Die oben beschriebenen Ergebnisse regten dazu an, das Verhalten von SAP-Systemen zu untersuchen, in denen die Katalysatorvorstufen, ein Rhodiumkomplex und ein wasserlösliches Phosphan, mit unterschiedlichem Wassergehalt auf Kieselgel aufgebracht werden. Unter diesen Bedingungen verbesserte sich die Katalysegeschwindigkeit deutlich. So konnte Acrylsäuremethylester mit einer außergewöhnlich hohen TOF von 2370 h⁻¹ (Nr. 9) verglichen mit 330 h⁻¹ im Falle von DPPB (Nr. 2) hy-

droformyliert werden. Typische kinetische Daten für Systeme, die auf TPP-Derivaten basieren, sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Resultate aus den Untersuchungen mit Kieselgel-geträgerten Katalysatoren sind stark vom Wassergehalt abhängig (Nr. 7–9, Abb. 2). Die höchste Anfangsaktivität wurde bei einem Wassergehalt von 37%^[9] erhalten (Nr. 8); schon bei leichten Abweichungen von diesem Wert sinkt die Aktivität stark. In Gegenwart größerer Wassermengen waren die Katalysegeschwindigkeiten denen unter klassischen Zweiphasenbedingungen

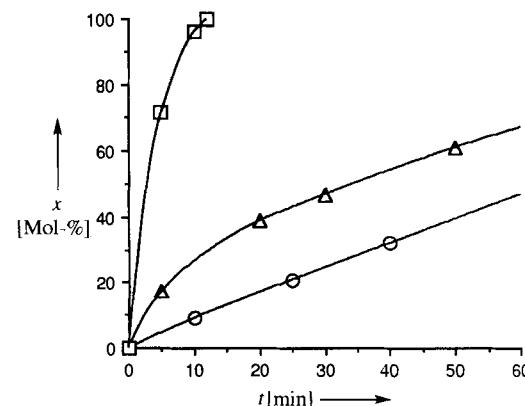


Abb. 1. Umsatz x von Acrylsäuremethylester als Funktion der Zeit bei TPP- (○), TPPTS- (Δ) und TPPTS/SiO₂-Rhodiumkatalysatoren (□). Die Reaktionsbedingungen sind im experimentellen Teil beschrieben.

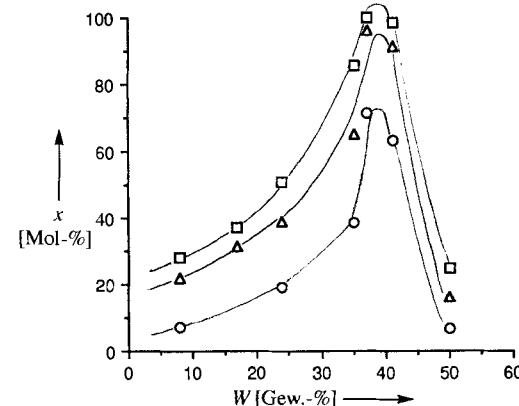


Abb. 2. Umsatz x von Acrylsäuremethylester als Funktion des Wassergehalts W für „Supported-Aqueous-Phase“-Rh/TPPTS/SiO₂-Systeme. Reaktionszeiten: 5 min (○), 10 min (Δ) und 15 min (□). Die Reaktionsbedingungen sind im experimentellen Teil beschrieben.

gen ähnlich (vgl. Nr. 4 und 9). Diese Resultate stehen in krassem Gegensatz zu früheren Beispielen, bei denen diese Technik an höheren α -Olefinen (z.B. Hepten, Tetradecen) angewendet wurde^[3]. In diesen Fällen waren die bei geträgerteren Systemen gefundenen Aktivitäten viel niedriger als in entsprechenden homogenen Systemen. Wir nehmen an, daß in unserem Fall polare Wechselwirkungen zwischen Acrylsäuremethylester und Kieselgel und/oder der auf Kieselgel aufgezogenen wäßrigen Phase für die hohen katalytischen Aktivitäten verantwortlich sind. In Übereinstimmung mit dieser Hypothese zeigten Hydroformylierungsexperimente mit unpolarem Propen keinen Geschwindigkeitsanstieg beim Übergang von zweiphasigen zu SAP-Bedingungen. Weitere Experimente zur Klärung des Mechanismus sowie zur Erweiterung des Substratspektrums laufen.

Experimentelles

Herstellung der Reaktionsmischungen: a) Homogene Systeme: 0.2 mmol Rhodiumvorstufe [$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_3$], 2 mmol (Äquiv. P) Phosphan und 100 mmol Acrylsäuremethylester wurden unter N_2 in 40 mL Toluol gelöst. b) Zweiphasige Systeme: 0.2 mmol Rhodiumvorstufe und 2 mmol (Äquiv. P) Phosphan wurden in 30 mL Wasser unter Rühren vollständig aufgelöst und anschließend mit 100 mmol Acrylsäuremethylester in 40 mL Toluol versetzt. c) Kieselgel-geträgerter Systeme: 0.2 mmol Rhodiumvorstufe und 2 mmol TPPTS wurden in 20 mL Wasser unter Rühren vollständig aufgelöst und mit 9 g frisch getrocknetem Kieselgel versetzt. Dann wurde das Wasser im Vakuum bis zum Erreichen des gewünschten Wassergehalts entfernt, der durch Thermogravimetrie eines Aliquots exakt bestimmt wurde. Das erhaltene Pulver wurde mit einer Lösung von 100 mmol Acrylsäuremethylester in 40 mL Toluol vermischt.

Katalytische Reaktionen: Die Reaktionslösung wurde unter N_2 in einem 100 mL Edelstahlautoklaven auf 50 °C erwärmt, dann wurden 50 bar CO/H_2 (1:1) aufgepreßt. Danach wurde das mit einem Vielblattrührer ausgestattete Rührwerk (1000 Umdrehungen pro Minute) eingeschaltet. Während der gesamten Reaktion wurde der Druck über einen Gasvorratsbehälter mit Druckregler konstant gehalten. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch (CP Sil 5-CB, 25 m × 0.32 mm) analysiert.

Eingegangen am 7. Februar 1995 [Z 7698]

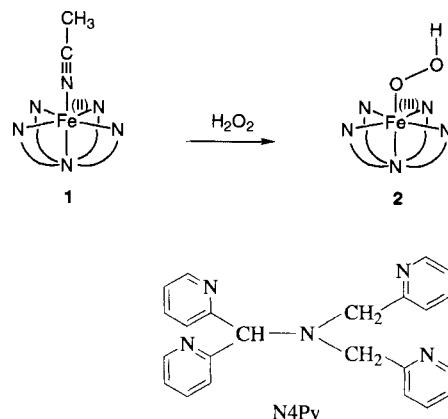
Stichworte: Acrylsäuremethylester · Hydroformylierung · Katalyse · Rhodiumkatalysatoren · Zweiphasenkatalyse

- [1] a) M. F. Züger, F. Giovannini, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 1012; b) K. Nakamura, T. Miyai, K. Ushio, S. Oka, A. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2089.
- [2] K. Schwirten, H. W. Schneider, R. Kummer (BASF AG), DE-B 2643205, **1978** [*Chem. Abstr.* **1978**, *89*, 005946].
- [3] a) M. Tanaka, T. Hayashi, I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2351; b) D. Neibecker, R. Réau, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 500; c) E. Drent, A. J. M. Breed (Shell Co.), EP-B 306094, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 099367]; d) H. Alper, J.-Q. Zhou, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3729; e) H. Yamashita, B. L. Roan, T. Sakakura, M. Tanaka, *J. Mol. Catal.* **1993**, *81*, 255.
- [4] a) Übersicht: W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524; b) B. Fell, G. Papadogiannis, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 591; c) H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics* **1994**, *13*, 3761.
- [5] a) J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature (London)* **1989**, *339*, 454; b) I. T. Horvath, *Catal. Lett.* **1990**, *6*, 43; c) J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *J. Catal.* **1991**, *129*, 94; d) *ibid.* **1991**, *129*, 100; e) M. E. Davis, *CHEMTECH* **1992**, 498; f) B. B. Bunn, T. Bartik, B. Bartik, W. R. Bebout, T. E. Glass, B. E. Hanson, *J. Mol. Catal.* **1994**, *94*, 157; g) Y. Z. Yuan, J. L. Xu, H. B. Zhang, K. R. Tsai, *Catal. Lett.* **1994**, *29*, 387.
- [6] R. V. Chaudari, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, H. Deltmas, *Nature (London)* **1995**, *373*, 501.
- [7] Die Reinheit des eingesetzten TPPTS wurde sorgfältig kontrolliert. Insbesondere durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte sichergestellt werden, daß dieses Produkt nicht mit unsulfoniertem Ligand (TPP) verunreinigt war.
- [8] P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 219.
- [9] Der Wassergehalt ist definiert als Gewichtsanteil Wasser im Festkörper (Kieselgel, Wasser, TPPTS und Rhodiumvorstufe).

Nichthäm-Eisenzentren in der Sauerstoffaktivierung: Charakterisierung einer Eisen(III)-hydroperoxid-Zwischenstufe**

Marcel Lubben, Auke Meetsma, Elizabeth C. Wilkinson, Ben Feringa* und Lawrence Que, Jr.*

Peroxoeisen(III)-Komplexe werden immer häufiger als mögliche Zwischenstufen in biologischen Oxidationen durch Nichthäm-Eisenzentren postuliert, da man annehmen muß, daß Oxoeisen-Verbindungen in höheren Oxidationsstufen in Abwesenheit von Porphyrinen nur schwer zu stabilisieren sind^[1]. So deuten immer mehr Ergebnisse von spektroskopischen Untersuchungen an „aktiviertem Bleomycin“ (BLM^[2]), einem Antitumormittel, das die oxidative Spaltung der DNA und die Oxidation von Kohlenwasserstoffen bewirkt^[3], darauf hin, daß es sich um eine Low-spin-Hydrogenperoxoeisen(III)-Verbindung handelt^[4]. Eine Modellverbindung für „aktiviertes BLM“ zeigt die gleiche Reaktivität und auch die gleichen optischen und ESR-Spektren^[5]; weitere, detailliertere spektroskopische Daten sind jedoch noch nicht verfügbar. Das Auftreten von Alkylerroxoeisen(III)-Komplexen wurde auch bei Oxidationen von Kohlenwasserstoffen postuliert^[6]; einige wurden bei niedrigen Temperaturen stabilisiert und spektroskopisch charakterisiert^[7]. Derzeit ist „aktiviertes BLM“ jedoch der einzige charakterisierte Eisenhydroperoxid-Komplex in einer Nichthäm-Umgebung. Unsere eigenen Bemühungen zielen darauf hin, analoge Komplexe mit unterschiedlichen, aber verwandten Nichthäm-Liganden herzustellen. Wir berichten hier über Synthese und Struktur von **1**, einem Eisen(II)-Komplex mit dem neuen, fünfzähligen Liganden „N4Py“. Der Komplex **1** reagiert mit H_2O_2 unter Bildung einer instabilen violetten Spezies **2**, die als Low-spin-Hydrogenperoxoeisen(III)-Komplex charakterisiert wurde. (Die Formelnummern **1** und **2** werden sowohl für die Fe^{II} - bzw. Fe^{III} -Kationen als auch für deren Perchloratsalze verwendet.)



* Prof. L. Que, Jr., E. C. Wilkinson
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)
Telefax: Int. + 612/624-7029

Prof. B. Feringa, Dr. M. Lubben, Dr. A. Meetsma
Department of Organic and Molecular Inorganic Chemistry
Groningen Center for Catalysis and Synthesis
University of Groningen
Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)

** Diese Arbeit wurde von der Unilever Research, Vlaardingen, Niederlande (Förderung von B. F.), und den National Institutes of Health, USA (Förderung von L. Q., Grant GM-33162, und Doktorandenstipendium für E. C. W., GM-07323), unterstützt.