

Selektive Hydrovinylierung von Styrol im Membranreaktor: Anwendung von Carbosilandendrimeren mit hemilabilen P,O-Liganden**

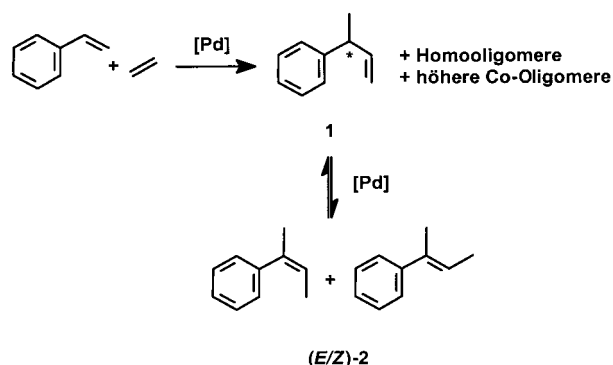
Neldes J. Hovestad, Eva B. Eggeling, H. Jörg Heidbüchel, Johann T. B. H. Jastrzebski, Udo Kragl, Wilhelm Keim, Dieter Vogt* und Gerard van Koten*

Neben den vielen Vorzügen, die die homogene Katalyse bietet, bleibt die problematische Katalysatorabtrennung ein schwerwiegender Nachteil. Für die Verfahren, die heute im industriellen Maßstab realisiert sind, war eine intelligente Lösung dieses Problems unabdingbar für die Kommerzialisierung. Auch in der Produktion von Feinchemikalien wird die Katalysatorabtrennung zunehmend wichtiger, wenn ausgefeilte Liganden verwendet werden, deren Kosten nicht selten die der eingesetzten Edelmetalle übersteigen.

In jüngster Zeit findet die Anwendung dendritischer Materialien in den unterschiedlichsten Bereichen von Wissenschaft und Technik wachsendes Interesse.^[1–4] Das schließt auch an Dendrimere gebundene Übergangsmetallkomplexe^[3] und deren katalytische Eigenschaften ein.^[5] So berichteten wir über ein Carbosilandendrimer mit 12 Nickelorganyl-Endgruppen, welches die Kharash-Addition von CCl_4 an Alkene katalysiert.^[4] Dendrimere haben im Unterschied zu vielen anderen makromolekularen Verbindungen eine genau definierte Struktur. Bezogen auf das Molekulargewicht kann eine große Zahl katalytisch aktiver Zentren angebunden werden. Genau diese Eigenschaft läßt Dendrimere für die Immobilisierung von Katalysatoren besonders interessant erscheinen.

Die Hydrovinylierung von Olefinen^[6] eröffnet einen einfachen Zugang zu Synthesebausteinen für Feinchemikalien.^[7] Kürzlich berichteten wir erstmals über die asymme-

trische Hydrovinylierung mit kationischen Palladiumkomplexen und einem Liganden mit einem stereogenen Phosphoratom. Enantioselektivitäten von bis zu 86 % *ee* werden selbst bei Raumtemperatur erreicht.^[8] Es ist ebenfalls bekannt, daß durch den Einsatz von Phosphanylcarbonsäurederivaten in der Hydrovinylierung von Styrol (Schema 1) hohe Aktivitäten und Selektivitäten erzielt werden können.^[9] Allerdings führt bei höheren Umsätzen die Isomerisierung des chiralen Produktes 3-Phenylbut-1-en **1** zu den internen, achiralen Olefinen (*E/Z*)-**2**. Daher ist es sinnvoll, die Hydrovinylierungsreaktion kontinuierlich unter Umsatzbegrenzung zu führen.



Schema 1. Hydrovinylierung von Styrol und Nebenreaktionen.

Wir berichten hier über die Synthese neuer ω -Diphenylphosphanylcarbonsäureester funktionalisierter Carbosilandendrimere. Diese dendritischen, hemilabilen Liganden wurden erfolgreich in der Pd-katalysierten Hydrovinylierung von Styrol eingesetzt. Die Pd-Katalysatoren mit hemilabilen P,O-Liganden sind unter den Reaktionsbedingungen stabil. Hingegen neigen Komplexe mit ähnlichen einzähnigen Liganden zur Zersetzung (beispielsweise unter Abscheidung von elementarem Pd). Erstmals wurde die Hydrovinylierung kontinuierlich in einem Druck-Membranreaktor durchgeführt. 3-Phenylbut-1-en **1** wurde dabei mit hoher Selektivität erhalten.

Der erste Schritt der Synthese der Liganden ist die Verknüpfung des Chlorsilans $\text{G}_0\text{-SiMe}_2\text{Cl}$ **3** mit dem geschützten Linker 4-Brombenzyl-*tert*-butyldimethylsilylether (Schema 2). Nach Lithiierung mit *t*BuLi und Reaktion mit **3** erhält man **4** in 89 % Ausbeute. Nach Abspalten der Schutzgruppe von **4** liegt das dendritische Polyol **5** in 74 % Ausbeute vor. Die Kupplung von **5** mit den Phosphanoxidcarbonsäurechloriden $\text{ClC(O)(CH}_2)_n\text{CH}_2\text{P(O)Ph}_2$ ($n=1, 2$) liefert die Verbindungen **6a** und **6b**. Analog lassen sich die Modellverbindungen $\text{PhCH}_2\text{OC(O)(CH}_2)_n\text{CH}_2\text{P(O)Ph}_2$ **8a** ($n=1$) und **8b** ($n=2$) durch Kupplung der entsprechenden Säurechloride mit Benzylalkohol in hohen Ausbeuten herstellen.^[10] Die dendritischen Phosphanoxide **6a** und **6b** sowie die Modellverbindungen **8a** und **8b** werden mit Trichlorsilan zu den Phosphanen **7a** und **7b** bzw. **9a** und **9b** reduziert.^[11] Die Katalysatoren werden in situ aus äquimolaren Mengen an Ligand und $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Pd(cod)}]\text{BF}_4$ hergestellt (cod = 1,5-Cyclooctadien).

[*] Prof. D. Vogt

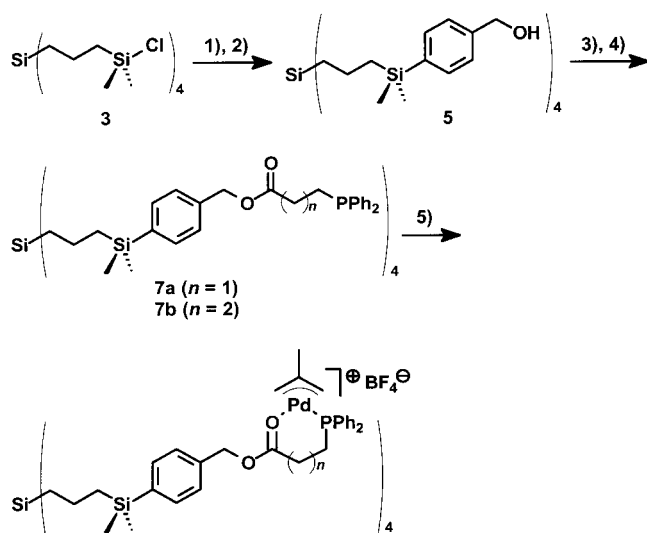
Eindhoven University of Technology, Schuit Institute of Catalysis
Laboratory of Inorganic Chemistry and Catalysis, STW 4.34
P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Fax: (+31)40-2455054
E-mail: d.vogt@tue.nl

Prof. G. van Koten, N. J. Hovestad, Dr. J. T. B. H. Jastrzebski
Debye Institute, Department of Metal-Mediated Synthesis
Utrecht University
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
Fax: (+31)30-2523615
E-mail: g.vankoten@chem.uu.nl

E. B. Eggeling, H. J. Heidbüchel, Prof. W. Keim
Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Technischen Hochschule Aachen

Prof. U. Kragl
Institut für Technische Chemie der Universität Rostock

[**] Diese Arbeit wurde vom Council for Chemical Sciences of the Netherlands Organization for Scientific Research (CW-NWO), von der Dutch Technology Foundation (STW) und von Gist-brocades sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 380), vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Katalyseverbund NRW gefördert. Wir danken Frau Sacha Bommerzijn und Frau Marloes van Leur für die Durchführung experimenteller Arbeiten sowie Prof. P. W. N. M. van Leeuwen (Universität Amsterdam), Dr. J. Verweij (Gist-brocades) und Dr. J. G. de Vries (DSM) für hilfreiche Diskussionen.



Schema 2. Synthese der funktionalisierten Carbosilandendrimere. 1) $\text{LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OSiMe}_2t\text{Bu}$, Et_2O , -20°C ; 2) $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$, THF, 17 h; 3) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), DMF, RT; 4) HSiCl_3 , NEt_3 , Benzol, Rückfluß, 17 h; 5) $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Pd}(\text{cod})]\text{BF}_4$, CH_2Cl_2 , 0°C , 1 h.

Alle Liganden führten im Satzbetrieb mit hohen Selektivitäten zu den Codimeren (Tabelle 1). Dabei erwiesen sich die Modellkomponenten $\text{PhCH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{PPh}_2$ **9a** ($n=1$) und **9b** ($n=2$) als aktiver als die korrespondierenden G_0 -dendritischen Phosphanylester **7a** ($n=1$) und **7b** ($n=2$) (vgl. Nr. 2 und 5 sowie Nr. 1 und 4 in Tabelle 1). Die Katalysatoren mit dem Pd-P-O-Chelatsiebenring ($n=2$) sind aktiver als die entsprechenden mit dem Chelatsechsenring ($n=1$), dies läßt sich auf die geringere Stabilität des Chelatsebenrings zurückführen.

Tabelle 1. Hydrovinylierung von Styrol: Vergleich von dendritischen Liganden und Modellverbindungen.^[a]

Nr.	Ligand	$U^{[b]}$ [%]	Ausb. ^[c] [%]	$S_{(1+2)}^{[d]}$ [%]	$S_{(1)}^{[e]}$ [%]
1	$\text{G}_0\text{-(CH}_2)_2\text{PPh}_2$ 7a	68.1	56.8	97.1	85.8
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ 9a	96.9	49.5	90.7	56.4
3	$\text{G}_0\text{-(CH}_2)_3\text{PPh}_2$ 7b	99.9	0.2	91.5	4.7
4	$\text{G}_0\text{-(CH}_2)_3\text{PPh}_2$ 7b	3.4 ^[f]	3.2	95.0	99.9
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ 9b	99.9 ^[f]	4.4	93.4	0.2
6	$\text{G}_0\text{-(CH}_2)_3\text{PPh}_2$ 7b ^[g]	8.1	7.6	96.3	98.3

[a] Bedingungen: T = Raumtemperatur; Reaktionszeit 17 h; Anfangsdruck 30 bar; $\text{P/Pd}=1$; Styrol/ $\text{Pd}=500\text{--}1000$, CH_2Cl_2 (20 mL), Styrol (4 mL; 34.8 mmol). [b] Umsatz an Styrol. [c] Ausbeute an **1**. [d] $S_{(1+2)} = [(\text{Ausb.}(\mathbf{1}) + \text{Ausb.}(\mathbf{2}))/\text{Umsatz}] \times 100$. [e] $S_{(1)} = [(\text{Ausb.}(\mathbf{1}))/(\text{Ausb.}(\mathbf{1}) + \text{Ausb.}(\mathbf{2}))] \times 100$. [f] $t=3$ h. [g] Kontinuierlicher Lauf bei $t=9$ h, Bedingungen siehe Legende zu Abbildung 1.

Mit den mit Diphenylphosphanylbuttersäureestern funktionalisierten Liganden **7b** und **9b** ($n=2$) wird Styrol nahezu vollständig umgesetzt. Gleichzeitig findet aber auch eine fast vollständige Isomerisierung von **1** zur *E/Z*-Mischung der achiralen 2-Phenylbut-2-ene (*E/Z*)-**2** (Nr. 3 und 5 in Tabelle 1) statt. Diese Konsekutivreaktion, die bei Verwendung von Phosphanylcarbonsäureestern als Liganden erst bei hohen Umsätzen zum Tragen kommt, wird durch Be-

grenzung des Umsatzes erfolgreich unterdrückt (Nr. 4 in Tabelle 1).

Als logische Konsequenz wurde die Katalyse mit den neuen, dendritischen Phosphan-Pd-Katalysatoren aus **7a** und **7b** in einen kontinuierlich arbeitenden Hochdruck-Membranreaktor übertragen. Die Retention der dendritischen Modellsubstanz $\text{G}_0\text{-SiMe}_2t\text{Bu}$ **4** im Membranreaktor betrug in Vorversuchen 85 %. Dies ist für praktische Anwendungen bei weitem nicht ausreichend. Trotzdem sind die Ergebnisse der kontinuierlichen Katalyse mit dem dendritischen Pd-Katalysator aus dem Liganden $\text{G}_0\text{-(CH}_2)_3\text{PPh}_2$ **7b** sehr vielversprechend (Nr. 6 in Tabelle 1, Abbildung 1). Es ist anzumerken, daß der eigentliche Katalysator ein wesentlich höheres Molekulargewicht ($M_w=2867.97\text{ g mol}^{-1}$) aufweist als die für die Retentionsmessungen verwendete Modellsubstanz **4** ($M_w=1314.62\text{ g mol}^{-1}$).

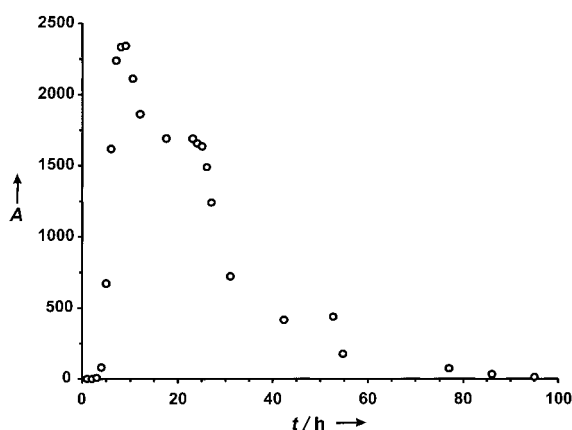


Abbildung 1. Kontinuierliche Hydrovinylierung von Styrol im Membranreaktor mit dem Dendrimer **7b**. Bedingungen: $T=23^\circ\text{C}$, $p=30$ bar, 0.05 mmol Pd, $\text{P/Pd}=1$, Volumenströme der Ethenlösung (10 M) und der Styrolösung (1.8 M): jeweils 2.5 mL h^{-1} , $\tau=4$ h, MPF-60-NF-Membran (Koch Int., Düsseldorf). A = Raumzeitausbeute [$\text{mg L}^{-1}\text{ h}^{-1}$].

Nach einer ausgeprägten Induktionsperiode wird das Produkt erst nach etwa 9 h in einer maximalen Raumzeitausbeute von $2.3\text{ g L}^{-1}\text{ h}^{-1}$ gebildet.^[12] Danach sinkt die Aktivität des Systems wieder deutlich. Dies kann auf die durch Auswaschung abnehmende Konzentration des dendritischen $\text{G}_0\text{-Pd}_4$ -Katalysators zurückgeführt werden. Dies wird noch verstärkt durch die Abscheidung von elementarem Palladium, welches nach der Reaktion in kleinen Mengen auf der Membranoberfläche gefunden wurde.

Trotz der nur mäßigen Retention des G_0 -Dendrimers wurde **1** über einen Zeitraum von 80 h gebildet. Gleichzeitig werden nahezu keine Isomerisierungs- und andere Nebenprodukte gefunden (Nr. 6 in Tabelle 1). Die kontinuierliche Reaktionsführung unter Verwendung des dendritischen $\text{G}_0\text{-Pd}_4$ -Katalysators führt also zu einer hochselektiven Umsetzung des Styrols. Die erzielten Ausbeuten sind unter den bislang nicht optimierten Bedingungen allerdings noch niedrig. Die nächsthöhere Ligandengeneration ($\text{G}_1\text{-(CH}_2)_3\text{PPh}_2$)₁₂ und die entsprechenden dendritischen $\text{G}_1\text{-Pd}_{12}$ -Katalysatoren sollten jedoch bereits hinreichend für eine effektive Katalysatorimmobilisierung durch Nanofiltrationsmembranen zurückgehalten werden können.

Experimentelles

Herstellung der kationischen Allyl-Pd-Phosphan-Komplexe: Eine Lösung von 1.00 Äquiv. des P,O-Liganden (0.05 mmol) in CH_2Cl_2 wurde zu einer Lösung von 0.05 mmol $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Pd}(\text{cod})]\text{BF}_4^{[13]}$ in CH_2Cl_2 gegeben. Die Katalysatorlösung wurde nach 60 min Rühren bei 0 °C in der Katalyse eingesetzt.

Hydrovinylisierung

Reaktion im Satzbetrieb: Die kalte Katalysatorlösung (0.05 mmol $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Pd}(\text{P},\text{O})]\text{BF}_4$ in 20 mL CH_2Cl_2) wurde mit einer PE-Spritze mit PTFE-Kanüle in einen im Eisbad vorgekühlten 75 mL Autoklaven aus rostfreiem Stahl überführt. Kaltes Styrol (4 mL; 34.8 mmol) wurde zugegeben und 30 bar Ethylen aufgepreßt. Die Reaktion wurde durch langsames Ablassen des Druckes beendet und die Reaktionsmischung durch Filtration durch basisches Aluminiumoxid vom Katalysator und von höheren Oligomeren befreit. Die Analyse der Produkte erfolgte durch Gaschromatographie.

Kontinuierliche Katalyse: Die in Ethanol aufbewahrte Membran (MPF-60-NF-Membran, Koch Int., Düsseldorf) wurde mit Aceton gewaschen und vorsichtig in den Membranreaktor überführt. Nach gründlichem Spülen der Membran mit mehreren 100 mL CH_2Cl_2 wurde der Zufluß auf die Eduktlösungen (Ethenlösung: 10 M in CH_2Cl_2 , Volumenstrom 2.5 mL h⁻¹; Styrollösung: 1.8 M in CH_2Cl_2 , Volumenstrom 2.5 mL h⁻¹) umgestellt. Die Katalysatorlösung (0.05 mmol $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Pd}(\text{P},\text{O})]\text{BF}_4$ in 2 mL CH_2Cl_2) wurde über ein HPLC-Injektionsventil eingeschleust. Proben der Produktlösung wurden kontinuierlich genommen und gaschromatographisch analysiert.

Eingegangen am 2. November 1998 [Z12602]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1655–1658

Stichwörter: Dendrimere • Hydrovinylisierungen • Membranen • Palladium • P-Liganden

- [1] Übersichten: a) D. A. Tomalia, H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 193–313; b) J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2507–2515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2413–2420; c) J. M. J. Fréchet, *Science*, **1994**, 263, 1710–1715; d) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules-Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; e) N. Feuerbacher, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1998**, 197, 1–18; f) D. Seebach, P. B. Rheiner, G. Greiveldinger, T. Butz, H. Sellner, *Top. Curr. Chem.* **1998**, 197, 125–164.
- [2] a) D. A. Tomalia, R. R. Dvornic, *Nature* **1994**, 372, 617–618; b) D. A. Tomalia, *Sci. Am.* **1995**, 272 (5), 62–66; c) N. Ardoin, P. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 875–909; d) E. C. Wiener, M. W. Brechbiel, O. A. Gansow, G. Foley, P. C. Lauterbur, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, 77, 193–194; e) C. P. Palmer, *J. Chromatogr.* **1997**, 780, 75–92; f) A. Miedaner, C. J. Curtis, B. M. Barkley, D. L. Dubois, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5482–5490; g) D. Prévôte, A. Caminade, J. P. Majoral, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4834–4841; h) C. Larré, B. Donnadieu, A. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4029–4030.
- [3] a) J. L. Hoare, K. Lorenz, N. J. Hovestad, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. J. Canty, H. Frey, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, 16, 4167–4173; b) M. Albrecht, R. A. Gossage, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1998**, 1003–1004.
- [4] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. W. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, 372, 659–663.
- [5] a) U. Kragl, C. Dreisbach, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 684–685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 642–644; b) C. Bolm, N. Derrien, A. Seger, *Synlett* **1996**, 387–388; c) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwikardi, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1559–1562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1526–1529; d) C. Köllner, B. Pugin, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10274–10275.
- [6] a) B. Bogdanovic, B. Henc, H.-G. Karmann, H.-G. Nüssel, G. Walter, G. Wilke, *Ind. Eng. Chem.* **1970**, 62, 34–44; b) A. Ozaki, T. Mizoroki, K. Maruya (Tokyo Institute of Technology), DE-A 2211745, **1973** [*Chem. Abstr.* **1973**, 78, 110835] c) S. Kitatsume, S. Otaba (Mitsubishi Yuka Fine Chemicals Co., Ltd.; Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), JP-A 6191138, **1986** [*Chem. Abstr.* **1986**, 105, 227505d]; d) H. Nozima, N. Kawata, Y. Nakamura, K. Maruya, T. Mizoroki, A. Ozaki, *Chem. Lett.* **1973**, 1163–1164; e) M. G. Barlow, M. J. Bryant, R. N. Hazeldine, A. G. Mackie, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, 215–226; f) K. Kawamoto, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 2512–2515; g) S. Hattori, H. Munakata, K. Tatsuoka, T. Shimizu (Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.), US-A 3803254, **1974** [*Chem. Abstr.* **1974**, 80, 145725]; h) G. Muller, J. I. Ordinas, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 125, 97–108.
- [7] a) B. Bogdanovic, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 105–140; b) W. Jolly, G. Wilke in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1992**, S. 1024; c) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 189–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 185–206; d) N. Nomura, J. Jin, H. Park, T. V. Rajanbabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 459–460.
- [8] R. Bayersdörfer, B. Ganter, U. Englert, W. Keim, D. Vogt, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 552, 187–194.
- [9] a) G. J. P. Britovsek, W. Keim, S. Mecking, D. Sainz, T. Wagner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1632–1634; b) G. J. P. Britovsek, K. J. Cavell, W. Keim, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 110, 77–87; c) W. Keim, H. Maas, S. Mecking, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 430–438.
- [10] Die Strukturen der neuen funktionalisierten Dendrimere wurden durch Elementaranalyse, ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR, IR sowie FAB-MS aufgeklärt.
- [11] Die Verbindungen wurden durch ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR, IR, FAB-MS und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Von der Komponente **7a** konnte wegen ihrer Luftempfindlichkeit keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.
- [12] Auch im Satzbetrieb wird eine signifikante Induktionsperiode gemessen, die jedoch deutlich kürzer als die hier beobachtete Zeitspanne ist. Da der Katalysator zusammen mit dem Styrol in den Membranreaktor eingebracht wird, könnten sich zunächst Komplexe bilden, die sich von den im Satzbetrieb gebildeten Komplexen unterscheiden.
- [13] D. A. White, *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 55–65.

Selbstorganisation von Chinodimethanen über kovalente Bindungen: neues Prinzip zur Synthese von funktionellen Makrocyclen**

Junes Ipaktschi,* Rahman Hosseinzadeh und Peter Schlaf

Professor Fritz Vögtle zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung von Methoden zur Synthese von sehr großen Molekülen wie Dendrimern, Supramolekülen und Nanostrukturen mit spezifischen Funktionen sind in den letzten Jahren immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses

[*] Prof. Dr. J. Ipaktschi, Dipl.-Chem. R. Hosseinzadeh, Dipl.-Chem. P. Schlaf
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen
Fax: (+49) 641-99-34309
E-mail: Junes.Ipaktschi@org.chemie.uni-giessen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn A. Lippek und Prof. C. Elschenbroich (Marburg) für die Aufnahme des Cyclovoltammogramms und Dr. R. Krüger (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin) sowie Dr. C. Urbanke (Medizinische Hochschule Hannover) für die Ermittlung der Molekülmassen von **3** und **5**. R.H. dankt dem iranischen Wissenschaftsministerium, Teheran, für ein Doktorandenstipendium.