

sprechend. Die hier vorgestellte neue modulare Synthesestrategie eröffnet einen effizienten Zugang zu Chinon-Annonin-Acetogeninen mit verschiedenen Chinoneinheiten und unterschiedlichen Redoxeigenschaften.

Eingegangen am 14. Februar 2000 [Z14696]

- [1] a) F. Q. Alali, X.-X. Liu, J. L. McLaughlin, *J. Nat. Prod.* **1999**, *62*, 504–540; b) M. C. Zafra-Polo, B. Figadère, T. Gallardo, J. R. Tormo, D. Cortes, *Phytochemistry* **1998**, *48*, 1087–1117; c) A. Cavé, B. Figadère, A. Laurens, D. Cortes in *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, Vol. 70 (Hrsg.: W. Herz, G. W. Kirby, R. E. Moore, W. Steglich, C. Tamm), Springer, New York, **1997**, S. 81–288.

[2] a) M. Degli Eposti, *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, *1364*, 222–235; b) H. Miyoshi, M. Ohshima, H. Shimada, T. Akagi, H. Iwamura, J. L. McLaughlin, *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, *1365*, 443–452; c) T. Friedrich, P. Van Heek, H. Leif, T. Ohnishi, E. Forche, B. Kunze, R. Jansen, W. Trowitzsch-Kienast, G. Höfle, H. Reichenbach, H. Weiss, *Eur. J. Biochem.* **1994**, *219*, 691–698.

[3] G. Shi, D. Alfonso, M. O. Fatope, L. Zeng, Z.-M. Gu, K. He, J. M. McDougal, J. L. McLaughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10409–10410.

[4] a) M. Sahai, S. Singh, M. Singh, Y. K. Gupta, S. Akashi, R. Yuji, K. Hirayama, H. Asaki, H. Araya, N. Hara, T. Eguchi, K. Kakinuma, Y. Fujimoto, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, *42*, 1163–1174; b) G.-X. Zhao, L. R. Miesbauer, D. L. Smith, J. L. McLaughlin, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 1971–1974.

[5] H. Shimada, J. B. Grutzner, J. F. Kozlowski, J. L. McLaughlin, *Biochemistry* **1998**, *37*, 854–866.

[6] Cyclovoltammogramme von verschiedenen Chinon- und Butenolid-verbindungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

[7] a) S. Bärle, S. Hoppen, U. Koert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1341–1344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1263–1266; b) S. Hoppen, S. Bärle, U. Koert, *Chem. Eur. J.* **2000**, im Druck; c) S. Takahashi, T. Nakata, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 723–726; d) S. Takahashi, T. Nakata, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 727–730; e) P. Neogi, T. Doundoulakis, A. Yazbak, S. C. Sinha, S. C. Sinha, E. Keinan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11279–11284; f) P. A. Evans, V. S. Murthy, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1253–1256; f) P. A. Evans, V. S. Murthy, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9627–9628; g) P. A. Evans, J. D. Roseman, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5249–5252.

[8] a) U. Emde, U. Koert, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5979–5982; b) U. Emde, U. Koert, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, im Druck.

[9] E. Keinan, D. Eren, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3872–3875.

[10] a) J. L. Fry, M. Orfanopoulos, M. G. Atlington, W. R. Dittmann, S. B. Silverman, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 374–375; b) I. Fleming, A. Barbero, D. Walter, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2063–2192.

[11] Das Phosphoniumsalz **6** wurde aus (2S,5S)-5-[*(tert*-Butylidiphenylsiloxy)methyl]tetrahydrofuran-2-carbaldehyd (U. Koert, M. Stein, H. Wagner, *Liebigs Ann.* **1995**, 1415–1426) durch eine Seitenkettenverlängerung über eine Wittig-Reaktion hergestellt.

[12] L. Syper, K. Kloc, J. Mlochowski, Z. Szula, *Synthesis* **1979**, 521–522.

[13] **14** wurde analog zur in Lit. [8] beschriebenen Synthese von Squamocin D hergestellt.

[14] a) M. Oshima, H. Miyoshi, K. Sakamoto, K. Takegami, J. Iwata, K. Kuwabara, H. Iwamura, T. Yagi, *Biochemistry* **1998**, *37*, 6436–6445; b) D. Alfonso, H. A. Johnson, T. Colman-Saaizarbitooria, C. P. Presley, G. P. McCabe, J. L. McLaughlin, *Nat. Toxins* **1996**, 181–188.

[15] A. L. Smith, *Methods Enzymol.* **1967**, *10*, 81–86.

[16] P. C. Hinkle, M. L. Yu, *J. Biol. Chem.* **1979**, *254*, 2450–2455.

Synthese von Trioxan mit Heteropolysäuren als Katalysatoren

Junzo Masamoto,* Katsuhiko Hamanaka,
Kohichi Yoshida, Hajime Nagahara, Kenji Kagawa,
Toshiyuki Iwaisako und Hajime Komaki

Als Acetalharze werden die Polymere und Copolymeren von Formaldehyd mit hohen Molekulargewichten bezeichnet. Erstmals 1960 von DuPont als Homopolymere in den Handel gebracht, haben sich Acetalharze zu thermoplastischen Konstruktionswerkstoffen entwickelt, die breite Anwendung in Bereichen gefunden haben, in denen früher Metalle eingesetzt wurden.^[1] Bald danach entwickelten Forscher der Celanese ein Acetalharz, das durch Copolymerisation von Trioxan und cyclischen Ethern wie Ethylenoxid entstand.^[2] Seit 1962 wird dieses Acetalcopolymer industriell hergestellt. Danach wuchs die Produktion von Acetalharzen weltweit schnell an.

Bis 1971 waren DuPont und Celanese (entweder allein oder in Kooperationen mit anderen Firmen) die einzigen Hersteller von Acetalharzen. Im Jahr 1972 begann auch Asahi Chemical mit der Herstellung von Acetalhomopolymeren, und zwar mit der weltweit dritten Variante der Polyacetal-Technik.^[3] Seit 1985 produziert die Firma auch Acetalcopolymere industriell.^[4] Derzeit beträgt der weltweite Bedarf an Acetalharz etwa 400000 t pro Jahr.

Das größte Problem bei der Herstellung von Acetalharzen ist der Energieverbrauch, wobei der Monomerprozess am stärksten ins Gewicht fällt. So erfordert bei der Produktion des Acetalcopolymers die Herstellung des monomeren Trioxans aus wässrigem Formaldehyd eine beträchtliche Energiemenge. Im industriell durchgeführten Prozess wird Trioxan durch das Erhitzen wässrigen Formaldehyds in Gegenwart eines sauren Katalysators wie Schwefelsäure erzeugt [Gl. (1)].



Trotz seiner geringen Gleichgewichtskonzentration in der Reaktionsmischung kann Trioxan in einem Destillationsturm als Destillat aus der Reaktionsmischung entfernt werden,^[5] da das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht zwischen Trioxan und wässrigem Formaldehyd so liegt, dass die Flüchtigkeit von

[*] Prof. J. Masamoto^[+]
Department of Polymer Science and Engineering
Kyoto Institute of Technology
Sakyo-ku, Kyoto 606-8585 (Japan)

E-mail: masamoto@ccmails.fukui-ut.ac.jp
K. Hamanaka, K. Yoshida, H. Nagahara, K. Kagawa, T. Iwaisako,
H. Komaki
Technical Research Laboratory
Asahi Chemical Industry Co., Ltd.
Fuji-shi 416- 8501 (Japan)

[+] Neue Adresse:
Department of Management Science
Fukui University of Technology
Gakuen, Fukui-shi 910-8505 (Japan)
Fax: (+81) 776-29-7891

Trioxan gegenüber der von Formaldehyd und Wasser auch bei geringer Trioxankonzentration in der flüssigen Phase groß ist. So lässt sich im Destillationsturm fast das gesamte Trioxan, das in der Dampfphase der Reaktionsmischung enthalten ist, unter geeigneten Rückflussbedingungen im Destillat konzentrieren. Da die Verdampfungswärme der Wasser-Formaldehyd-Mischung viel größer ist als die von Trioxan,^[6] wird bei der Trioxansynthese der größte Teil der Energie für die Verdampfung von Wasser und Formaldehyd verbraucht.^[7] Unter Energiegesichtspunkten ist daher der entscheidende Punkt bei der Trioxansynthese eine hohe Ausbeute und Selektivität bei jedem einzelnen Verdampfungsschritt.

Bei Asahi Chemical haben wir den *tert*-Butylalkohol-Prozess entwickelt, der in der selektiven Hydratisierung von Isobuten mit einer hochkonzentrierten Heteropolysäure als Katalysator besteht.^[8] Wir haben auch einen neuen Prozess für die Herstellung von Polyoxytetramethylenglycol mit enger Molekulargewichtsverteilung eingeführt, bei dem eine Heteropolysäure als Katalysator für die Polymerisation von Tetrahydrofuran genutzt wird.^[9, 10] Auf der Basis dieses Wissens untersuchten wir die katalytische Aktivität von Heteropolysäuren bei der Synthese von Trioxan. Wir beobachteten einige interessante Phänomene und stellten fest, dass Heteropolysäuren gegenüber herkömmlichen Katalysatoren wie Schwefelsäure Vorteile haben.

Die Ergebnisse für die bei Atmosphärendruck und 100 °C durchgeführte Reaktion sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die

wichtigsten Vorteile, die die Nutzung einer Heteropolysäure als Katalysator mit sich brachte, waren der höhere Umsatz und die höhere Selektivität. So betrug beispielsweise bei einer Selektivität von 97 % der Umsatz mit Schwefelsäure 20 % und mit der Heteropolysäure 27 % (abgeleitet aus den Einträgen 10 bzw. 6 von Tabelle 1). Heteropolysäuren erbrachten also eine 35 % höhere Ausbeute (Ausbeute = Umsatz × Selektivität). Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der Hydratisierung von Isobuten erhalten.^[8] In diesem Fall wurde die hohe Selektivität der Heteropolysäuren darauf zurückgeführt, dass ihre Anionen sehr groß sind.

Bei der kontinuierlichen Zufuhr einer Formalinlösung mit 55 Gew.-% trat im Fall der Heteropolysäuren keine Trübung auf, das heißt, es wurde kein Paraformaldehyd gebildet. Im Fall von Schwefelsäure jedoch wurde eine solche Trübung der Reaktionsmischung – also die Bildung von Paraformaldehyd – festgestellt. Dementsprechend wurde angenommen, dass die obere Grenze für die Anfangskonzentration von Formaldehyd bei 55 Gew.-% liegt, wenn Schwefelsäure als Katalysator eingesetzt wird. Dagegen war es im Fall der Heteropolysäuren möglich, ohne Trübungsbildung eine kontinuierliche Zufuhr von Formalin mit 61 Gew.-% aufrecht zu erhalten, wenn die Menge der Heteropolysäure in der Reaktionsmischung von 30 auf 100 g (bezogen auf 100 g Formalin) erhöht wurde. Dieses Phänomen deutet auf einen Anstieg der Löslichkeit von Formalin in Gegenwart von Heteropolysäuren hin, der auf eine Wechselwirkung der Heteropolysäuren mit einer Etherbrücke des Oligooxymethylenglycols zurückzuführen sein könnte.

Das Erhöhen der Formaldehydkonzentration von 55 auf 61 Gew.-% ist bei konstantem Umsatz und konstanter Selektivität gleichbedeutend mit einem Anwachsen der Ausbeute an Trioxan, bezogen auf den Energieeinsatz, um 10 %.^[7] Daher könnte ein Anstieg der energiebezogenen Ausbeute um 50 % möglich sein, wenn man berücksichtigt, dass der Umsatz und die Formalin-Anfangskonzentration zunehmen.

Wir untersuchten die Löslichkeit von Formalin in den Heteropolysäuren. Abbildung 1 zeigt, dass die Erhöhung des Anteils (in Gew.-%) an Heteropolysäure eine Erhöhung der Löslichkeit zur Folge hat. Dabei wurde die Reaktionstempe-

Tabelle 1. Ergebnisse der Synthese von Trioxan mit Heteropolysäuren und mit Schwefelsäure als Katalysator.^[a]

| Eintrag | Katalysator ^[b] | <i>t</i> [min] ^[c] | Umsatz [%] ^[d, e] | <i>S</i> [%] ^[e, f] |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 1 | PW (30) | 39 | 18.3 | 98.5 |
| 2 | PW (100) | 34 | 24.6 | 98.3 |
| 3 | PW (100) | 50 | 25.5 | 98.1 |
| 4 | SiW (30) | 23 | 22.0 | 99.3 |
| 5 | SiW (30) | 42 | 22.7 | 99.2 |
| 6 | SiW (100) | 27 | 26.7 | 97.1 |
| 7 | SiW (100) | 41 | 27.5 | 95.4 |
| 8 ^[g] | SiW (100) | 19 | 28.0 | 97.1 |
| 9 | H ₂ SO ₄ (2) | 38 | 14.5 | 98.5 |
| 10 | H ₂ SO ₄ (5) | 52 | 17.4 | 97.5 |
| 11 | H ₂ SO ₄ (10) | 31 | 17.9 | 97.4 |
| 12 | H ₂ SO ₄ (30) | 12 | 21.0 | 96.5 |
| 13 | H ₂ SO ₄ (30) | 18 | 22.3 | 94.5 |
| 14 | H ₂ SO ₄ (30) | 27 | 23.6 | 93.5 |

[a] Die Reaktion wurde bei 100 °C unter Atmosphärendruck durchgeführt; wenn nicht anders angemerkt, wurde Formalin mit 55 Gew.-% eingesetzt.
[b] PW = Phosphowolframsäure, SiW = Silicowolframsäure; die Zahl in Klammern gibt die Menge an Katalysator (in g) pro 100 g anfänglich eingesetztem Formalin an. [c] Die Kontaktzeit *t* ist aus Gründen der Einfachheit wie folgt definiert: *t* [min] = Volumen der Reaktionsmischung [mL]/Formalin-Zuflussgeschwindigkeit [mL min⁻¹], wobei eine Formalindichte von 1.0 g mL⁻¹ angenommen wird. [d] Umsatz [%] = [(3[Trioxan] + 2[Methylformiat] + [Methylal])/[Formalin]] × 100. Als Nebenprodukt entstand fast ausschließlich Methylformiat; daneben wurde nur eine kleine Menge an Methylal (Dimethoxymethan) nachgewiesen. Die Menge an Ameisensäure war vernachlässigbar klein. Methylformiat wird durch die Cannizzaro-Reaktion von zwei Molekülen Formaldehyd erzeugt, Methylal durch die Reaktion von zwei Molekülen Methanol und einem Molekül Formaldehyd. [e] Für die Berechnung des Umsatzes und der Selektivität *S* wurden Konzentrationen in mol g⁻¹ verwendet. [f] *S* [%] = {[Trioxan]/([Trioxan] + 2[Methylformiat] + [Methylal])} × 100. [g] Es wurde 61-proz. Formalin eingesetzt.

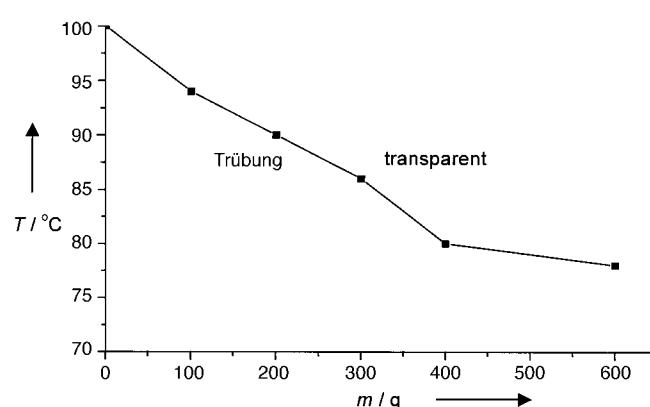


Abbildung 1. Auftragung der Temperatur *T*, ab der beim Abkühlen Trübung, d.h. Bildung von Paraformaldehyd, eintritt, als Funktion der Menge *m* an Heteropolysäure pro 100 g Formalin. Als Katalysator fungierte Phosphowolframsäure; es wurde Formalin mit 55 Gew.-% eingesetzt; die Kontaktzeit betrug 12–30 min.

ratur durch Änderung des Verdampfungsdrucks variiert. Auf diese Weise bestimmten wir die Trübungstemperaturen für die Reaktionsmischungen. Mit wachsendem Anteil an Heteropolysäure konnte die Temperatur immer weiter gesenkt werden, bevor eine Trübung auftrat. Im Falle eines herkömmlichen Katalysators wie Schwefelsäure lag, bei einer Zufuhr von Formalin mit 55 Gew.-%, die kritische Temperatur bei etwa 100 °C. Dagegen waren bei Heteropolysäuren niedrigere Reaktionstemperaturen möglich, wenn wir ihre Menge in der Reaktionsmischung erhöhten. In Abbildung 1 ist dies für Phosphowolframsäure als Katalysator gezeigt. Ähnliche Ergebnisse wurden für Silicowolframsäure erhalten. Diese Befunde sprechen dafür, dass die Heteropolysäuren ein großes Lösungsvermögen für Formalin aufweisen.

Den Einfluss der Temperatur auf die Trioxansynthese zeigt Tabelle 2. Ein Anstieg der Temperatur führt zum Absinken des Umsatzes und der Selektivität. Deshalb ergaben sich hohe

Tabelle 2. Einfluss der Reaktionstemperatur T auf Umsatz und Selektivität S bei der Synthese von Trioxan.^[a]

| Eintrag | Katalysator ^[b] | T [°C] | t [min] ^[c] | Umsatz [%] ^[d, e] | S [%] ^[e, f] |
|-------------------|----------------------------|----------|--------------------------|------------------------------|---------------------------|
| 1 ^[g] | PW (30) | 110 | 15 | 17.7 | 98.6 |
| 2 ^[g] | PW (30) | 110 | 20 | 18.3 | 98.1 |
| 3 ^[g] | PW (30) | 110 | 48 | 22.9 | 97.3 |
| 4 ^[h] | PW (30) | 100 | 39 | 18.3 | 98.5 |
| 5 ^[h] | PW (100) | 100 | 34 | 24.6 | 98.3 |
| 6 ^[h] | PW (100) | 100 | 50 | 25.5 | 98.1 |
| 7 ^[i] | PW (300) | 84 | 25 | 30.1 | 98.4 |
| 8 ^[j] | PW (400) | 83 | 15 | 27.5 | 99.2 |
| 9 ^[j] | PW (400) | 83 | 37 | 28.9 | 98.6 |
| 10 ^[k] | PW (600) | 81 | 36 | 31.2 | 99.2 |

[a] Es wurde Formalin mit 55 Gew.-% eingesetzt. [b]–[f] Siehe Fußnoten [b]–[f] von Tabelle 1. [g] $p = 2.65$ atm. [h] $p = 1$ atm. [i] $p = 0.44$ atm. [j] $p = 0.42$ atm. [k] $p = 0.33$ atm.

Selektivitäten und hohe Umsätze durch den Einsatz hochkonzentrierter Heteropolysäuren unter vermindertem Druck (um Reaktionstemperaturen von 81–84 °C zu erreichen, siehe Einträge 7–10). Es wird angenommen, dass diese Phänomene charakteristisch für Heteropolysäuren sind, denn sie konnten beim Einsatz eines herkömmlichen Katalysators wie Schwefelsäure nicht beobachtet werden – in diesem Fall liegt die kritische Trübungstemperatur bei 55-proz. Formalin bei 100 °C.

In Abbildung 2 ist der Zusammenhang zwischen Ausbeute und Selektivität für eine Reihe von Bedingungen wiedergegeben. Bei einem Anwachsen der Ausbeute wurde ein Absinken der Selektivität beobachtet. Eine Verminderung der Reaktionstemperatur hingegen wurde von einem Anstieg der Selektivität begleitet. Vergleicht man die Ergebnisse mit Heteropolysäuren und mit Schwefelsäure, so wird deutlich, dass die Heteropolysäuren eine höhere Ausbeute und Selektivität als Schwefelsäure liefern. Insbesondere lassen sich mit ihnen durch Absenken der Reaktionstemperatur höhere Ausbeuten und Selektivitäten erreichen.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass es, nimmt man den Anstieg des Umsatzes und der Selektivität sowie die erhöhte Löslichkeit von Formalin beim Einsatz von Heteropolysäuren als Katalysator für die Trioxansynthese, möglich sein könnte,

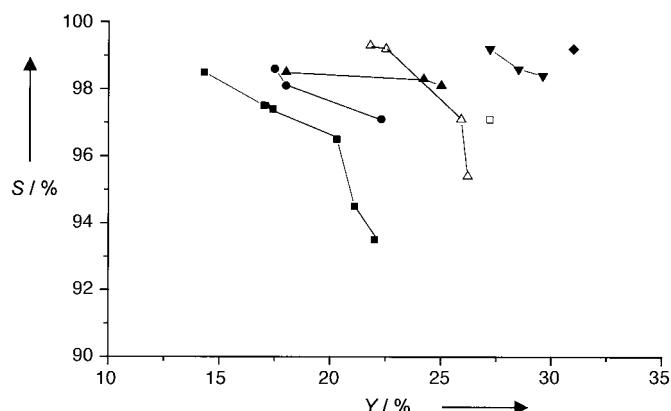


Abbildung 2. Beziehung zwischen der Ausbeute Y und der Selektivität S für eine Reihe von Bedingungen (siehe Tabelle 1 und 2). Wenn nicht anders angemerkt, wurde Formalin mit 55 Gew.-% verwendet. Katalysator, Reaktionstemperatur: ■ Schwefelsäure, 100 °C, ● Phosphowolframsäure, 110 °C, ▲ Phosphowolframsäure, 100 °C, ▽ Phosphowolframsäure, 83–84 °C, ◆ Phosphowolframsäure, 81 °C, △ Silicowolframsäure, 100 °C, □ Silicowolframsäure, 100 °C, 61-proz. Formalin.

die Ausbeute an Trioxan um über 50 %, bezogen auf den Energieeinsatz, zu erhöhen.^[7] Daher ist es lohnenswert, Heteropolysäuren als Katalysatoren für die kommerzielle Produktion von Trioxan zu entwickeln. Damit würde sich eine weitere industrielle Anwendung von Heteropolysäuren als Katalysatoren neben der Synthese von *tert*-Butylalkohol (durch selektive Hydratisierung von Isobuten)^[8] und der Polymerisation von Tetrahydrofuran zu Polyoxytetramethylenglycol^[9] ergeben.

Experimentelles

Die meisten Versuche wurden mit einer Lösung von 55 Gew.-% Formaldehyd in Wasser durchgeführt. Diese wurde hergestellt, indem Flocken von Paraformaldehyd (Sumitomo Chemical) mit 84 Gew.-% bei 100 °C in Wasser gelöst wurden. Als Heteropolysäuren setzten wir ohne weitere Reinigung Silicowolframsäure ($H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$) und Phosphowolframsäure ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$), hergestellt von Nippon Inorganic Color and Chemical, mit technischem Reinheitsgrad ein.

Die Reaktionen wurde in einem 200-mL-Glasreaktor durchgeführt. Ein Wärmemantel um den Deckel des Reaktors wurde mit Dampf beheizt, um zu verhindern, dass die Dampfphase auf der inneren Oberfläche des Deckels kondensierte. So war gewährleistet, dass die Reaktionsgasmischung ohne Rückfluss, also ohne Veränderung in der Zusammensetzung, in den Kühlern gelangte. (Bei partieller Kondensation an der inneren Oberfläche des Deckels ist der Anteil an Trioxan größer, und die erhaltenen Daten liefern falsche Ergebnisse.) Die Reaktionsmischung (100 mL), bestehend aus dem Katalysator und dem 55-proz. Formalin, wurde im Ölbad erhitzt. Formalin wurde dem Reaktor kontinuierlich zugeführt, und das Reaktionsprodukt verdampfte kontinuierlich aus der homogenen flüssigen Reaktionsmischung. Die Dampfphase wurde in einem Kühlern kondensiert und das Kondensat (Wasser/Formaldehyd/Trioxan) gaschromatographisch analysiert. Der Füllstand der Reaktionsmischung im Reaktor wurde mit einem Photo-Füllstandskontrollelement überwacht, und die Geschwindigkeit des Formalinzuflusses wurde so eingestellt, dass dieser Füllstand konstant blieb. Die Kontaktzeit wurde über die Verdampfungsgeschwindigkeit reguliert, die wiederum über die Ölbadtemperatur eingestellt wurde. Die Reaktion wurde erst untersucht, nachdem der stationäre Zustand erreicht war. Der Anteil an Kohlenstoff (in Gew.-%) im Formalin und im Destillat war identisch.

Bei der Trioxansynthese oberhalb von 100 °C (also bei 110 °C unter Druck) wurde ein Edelstahlreaktor verwendet. Es wurde Formalin mit 55 Gew.-% zugeführt und die Dampfphase in einen unter vermindertem Druck stehenden Kühlern abgezogen, bis Atmosphärendruck erreicht war. Bei

der Trioxansynthese unterhalb von 100°C (also bei Reaktionen unter verminderterem Druck) wurde wie bei der unter Atmosphärendruck vorgegangen.

Eingegangen am 29. Dezember 1999 [Z14485]

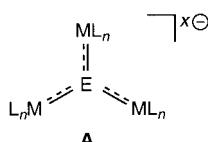
- [1] a) C. E. Schweitzer, R. N. MacDonald, J. O. Punderson, *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, 1, 158; b) T. A. Koch, P. E. Lindvig, *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, 1, 164; c) W. H. Linton, H. H. Goodman, *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, 1, 179–184.
- [2] C. Walling, F. Brown, K. Bartz (Celanese), US-A 3027352, **1962**.
- [3] a) Y. Kobayashi, I. Suzuki, S. Ishida, *Hydrocarbon Process.* **1972**, 51(11), 111; b) K. Matsuzaki, J. Masamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 1729.
- [4] J. Masamoto, T. Iwaisako, K. Yoshida, K. Matsuzaki, K. Kagawa, H. Nagahara, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 42/43, 409.
- [5] J. S. T. Wall (Celanese), JP-A 73-11357, **1973**.
- [6] Verdampfungswärmen einer wässrigen Formaldehyd-Trioxan-Mischung: Wasser: 2.4, Formaldehyd: 2.0, Trioxan: 0.46 kJ g⁻¹.
- [7] Wenn die Trioxankonzentration im Destillat eines einzelnen Verdampfungsschrittes 10 Gew.-% beträgt, ist mit Dampf als Wärmequelle der Energiebedarf der Trioxansynthese etwa 10 g Dampf für 1 g Trioxan.
- [8] A. Aoshima, *Shokubai* **1987**, 29, 378.
- [9] A. Aoshima, S. Tonomura, S. Yamamatsu, *Polym. Adv. Technol.* **1990**, 2, 127.
- [10] A. Aoshima, *Shokubai* **1991**, 33, 34.

Synthese und Reaktivität von $\{(\text{CO})_5\text{Cr}_3\text{Pb}\}^{2-}$, einer ungesättigten Verbindung mit trigonal-planar koordiniertem Blei

Peter Rutsch und Gottfried Huttner*

Professor Arndt Simon zum 60. Geburtstag gewidmet

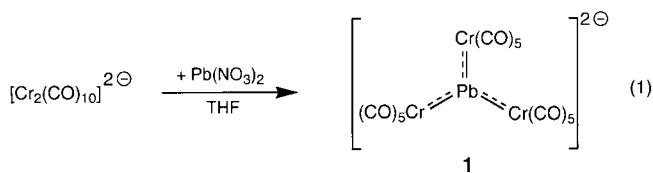
Verbindungen **A**, die ein Hauptgruppenelement in trigonal planarer Umgebung an drei übergangsmetallorganische 16-Valenzelektronenbausteine L_nM gebunden enthalten (z.B. $\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_4\text{Fe}$, $\text{E} = \text{In}$, $x = 3$;^[1] $\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_4\text{Fe}$, $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$, $x = 2$;^[2] $\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_5\text{Cr}$, $\text{E} = \text{Sn}$, $x = 2$;^[3] $\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_5\text{Cr}$, $\text{E} = \text{Sb}$, $x = 1$;^[4] $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$, $\text{E} = \text{Te}$, $x = 0$ ^[5]) sind im weitesten Sinne isoelektronische Analoga zu wohlbekannten Vier-Zentren-sechs- π -Elektronen-Systemen wie NO_3^- und CO_3^{2-} . Der $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkung in Systemen wie CO_3^{2-} entspricht die Metall-d _{π} -Hauptgruppenelement-p _{π} -Wechselwirkung in den metallorganischen Derivaten.^[6] Der ungesättigte Charakter dieser metallorganischen π -Systeme zeigt sich in kurzen M-E-Bindungen^[1–5] sowie in deren spektroskopischem Verhalten.^[3]



weilige Analoga zu wohlbekannten Vier-Zentren-sechs- π -Elektronen-Systemen wie NO_3^- und CO_3^{2-} . Der $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkung in Systemen wie CO_3^{2-} entspricht die Metall-d _{π} -Hauptgruppenelement-p _{π} -Wechselwirkung in den metallorganischen Derivaten.^[6] Der ungesättigte Charakter dieser metallorganischen π -Systeme zeigt sich in kurzen M-E-Bindungen^[1–5] sowie in deren spektroskopischem Verhalten.^[3]

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. P. Rutsch
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-545-707
E-mail: g.huttner@indi.aci.uni-heidelberg.de

Die NMR-Signale der trigonal-planar koordinierten Hauptgruppenelemente sind jeweils stark zu tiefem Feld verschoben.^[3, 7] Dies trifft auch für **1** zu, das aus der Umsetzung von Dinatriumdecacarbonyldichromat mit Bleinitrat erhalten wird [Gl. (1)]. Das ²⁰⁷Pb-NMR-Signal von **1** liegt tieffeld-



verschoben bei $\delta = 7885$ und belegt, in Einklang mit den Strukturdaten (Abbildung 1),^[8] den ungesättigten Charakter von **1**.

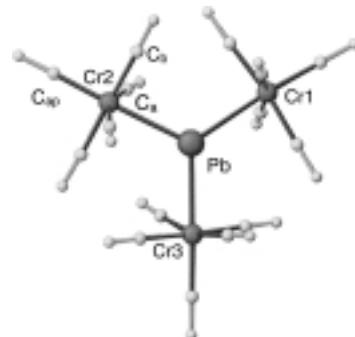
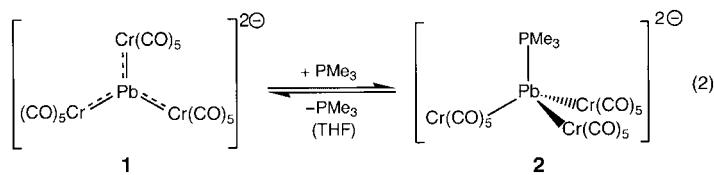


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall von $[(\text{PPh}_3)^+]\cdot\mathbf{1}$.^[8] Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Pb-Cr1 273.3(1), Pb-Cr2 272.6(1), Pb-Cr3 272.8(1), Cr-C_a 184.5(1)–188.5(1), Cr-C_b 186.1(1)–190.0(3), Cr-C_{ap} 183.8(2)–185.7(3); Cr1-Pb-Cr2 119.7(6), Cr1-Pb-Cr3 120.8(6), Cr2-Pb-Cr3 117.9(5), C_a-Cr-C_a 160.0(4)–169.0(6), C_b-Cr-C_b 172.1(6)–176.5(6); Torsionswinkel τ [$^\circ$]: X-Pb-Cr-C_a 18–26 (das Referenzatom X befindet sich auf einer durch das Bleizentrum verlaufenden Referenzachse, die senkrecht auf der Ebene Cr1-Cr2-Cr3 steht).

Ein chemischer Nachweis für den ungesättigten Charakter von π -Systemen des Typs **A** steht bisher jedoch aus. Wir fanden nun, dass **1** in Gegenwart von PMe_3 mit seinem Basenaddukt **2** im Gleichgewicht steht [Gl. (2)]. Aus der



Temperaturabhängigkeit der ³¹P-NMR-Spektren von **2** ergeben sich die folgenden thermodynamischen Parameter für die Lage des Bildungsgleichgewichtes von $[(\text{PPh}_3)^+]\cdot\mathbf{2}$: $K_{298} = 1.86$, $\Delta H = -(59 \pm 2)$ kJ mol⁻¹, $\Delta S = (-194 \pm 9)$ J mol⁻¹ K⁻¹. Während demnach in äquimolaren Mischungen von **1** und PMe_3 **2** erst bei Temperaturen unterhalb 213 K (innerhalb der Genauigkeit des NMR-Experiments) quantitativ gebildet wird, kann das Tetraphenylphosphoniumsalz von **2** aus THF/EtOH schon bei Raumtemperatur kristallisiert werden. Die Strukturanalyse von **2** (Abbildung 2) belegt die Koordination