

## Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarboxylierung

### XVIII \*. Darstellung und Charakterisierung von an Kieselgel fixierten Ether-Phosphanen mit Spacern von drei und sechs Kohlenstoffatomen \*\*

Ekkehard Lindner \*, Armin Bader, Erhard Glaser,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B. R. D.)*

Bettina Pfeleiderer, Wilhelm Schumann und Ernst Bayer \*

*Institut für Organische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B. R. D.)*

(Eingegangen den 20. April 1988)

#### Abstract

The silylalkyl(ether-phosphanes)  $X_nMe_{3-n}Si(CH_2)_{m+2}P(Ph)D$  (**3a, b, e, 4a, b, e, 5a**) [ $X = Cl, OMe; m = 1, 4; n = 1, 3; D = CH_2C_4H_7O_2$  (**3**),  $CH_2C_4H_7O$  (**4**),  $CH_2CH_2OCH_3$  (**5**)] are obtained by a photochemically induced addition of the secondary phosphanes  $HP(Ph)D$  to the olefinic double bond of the  $\omega$ -alkenylchloro- and  $\omega$ -alkenylmethoxysilanes  $X_nMe_{3-n}Si(CH_2)_mCH=CH_2$ . The corresponding silylalkyl(ether-phosphanes) **3c, d, 4c, d** and **5c** are obtained from the reaction of the chloropropylmethoxysilanes  $X_nMe_{3-n}Si(CH_2)_{m+2}Cl$  (**2c,d**) with  $HP(Ph)D$  in the presence of  $NaH$ . The ligands **3a, b, d, e, 4a, b, d, e** and **5a** can be attached to silica gel. For  $HCl$  cleavage lutidine is used as an auxiliary base in the case of the chlorine-containing silylalkyl(ether-phosphanes) **3a, b, 4a, b, 5a**.  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$ , and  $^{31}P$  CP-MAS NMR spectra indicate successful heterogenization, thus giving insight into the nature of the bonding of the ligands with the surface of the silica gel.

#### Zusammenfassung

Die Silylalkyl(ether-phosphane)  $X_nMe_{3-n}Si(CH_2)_{m+2}P(Ph)D$  (**3a, b, e, 4a, b, e, 5a**) [ $X = Cl, OMe; m = 1, 4; n = 1, 3; D = CH_2C_4H_7O_2$  (**3**),  $CH_2C_4H_7O$  (**4**),  $CH_2CH_2OCH_3$  (**5**)] erhält man durch eine photochemisch induzierte Addition der

\* Für XVII. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

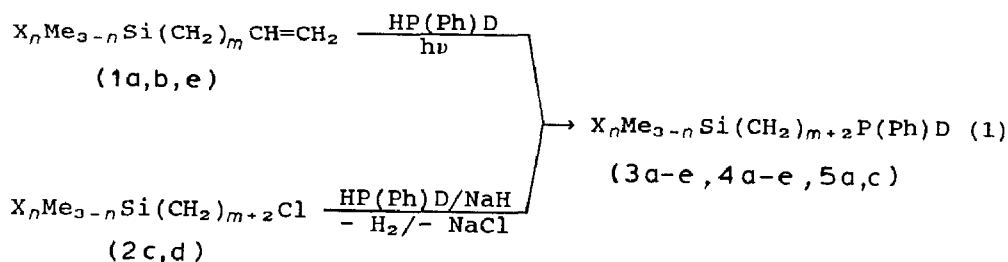
sekundären Phosphane HP(Ph)D an die olefinische Doppelbindung der  $\omega$ -Alkenylchlor- bzw.  $\omega$ -Alkenylmethoxysilane  $X_n\text{Me}_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ . Die entsprechenden Silylalkyl(ether-phosphane) **3c**, **d**, **4c**, **d** und **5c** sind durch Umsetzung der Chlorpropylmethoxysilane  $X_n\text{Me}_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_2)_{m+2}\text{Cl}$  (**2c**, **d**) mit HP(Ph)D in Gegenwart von NaH zugänglich. Die Liganden **3a**, **b**, **d**, **e**, **4a**, **b**, **d**, **e** und **5a** konnten auf Kieselgel als Trägermaterial fixiert werden. Für die HCl-Abspaltung bei den chlorhaltigen Silylalkyl(ether-phosphanen) **3a**, **b**, **4a**, **b**, **5a** dient Lutidin als Hilfsbase. Auf den Erfolg der Heterogenisierung weisen die  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -CP-MAS-NMR-Spektren hin, die auch einen Einblick in die Art der Verknüpfung der Liganden mit der Kieselgeloberfläche ermöglichen.

## Einleitung

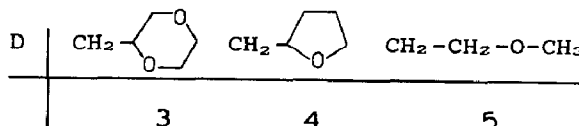
In jüngster Zeit haben wir mehrfach über mehrzählige, stark basische (Ether-Phosphan)-Liganden berichtet, welche auf Grund ihrer besonderen sterischen und elektronischen Beschaffenheit eine Steuerung der Selektivität und Steigerung der Aktivität am Beispiel der Methanol(hydro)carbonylierung ermöglichen [1–6]. Als Katalysatormetall dient Cobalt in Form von  $\text{CoI}_2$ . Die besten Selektivitäten zu Acetaldehyd liegen bei 90% bei einem ebenso hohen Methanolumsatz [6]. Modellkomplexe mit den katalyserelevanten Übergangsmetallen Cobalt [6], Rhodium [7,8] und Ruthenium [9,10] geben einen Einblick in die Wirkungsweise der Ether-Phosphane und den Katalysezyklus. Ein genereller Nachteil homogener Katalysatoren ist die teilweise schwierige, auf jeden Fall aber kostenintensive Abtrennung vom Produkt. Dieses Problem sollte sich dadurch umgehen lassen, daß der homogene Katalysator an Trägermaterial fixiert und damit heterogenisiert wird. Sehr selektiv verlaufende Hydrierungen [11–14] und Hydroformylierungen [15,16] von Alkenen sind auf diese Weise bereits mit Erfolg durchgeführt worden. Zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse, d.h. der Art der Verknüpfung des Katalysatorsystems mit der Oberfläche, z.B. Kieselgel, stehen nunmehr leistungsfähige Methoden wie die CP-MAS-NMR-Spektroskopie zur Verfügung [17–19]. Sie erlaubt es beispielsweise, zwischen freien Silanolgruppen und gebundenen Si–O–Si-Funktionen zu unterscheiden. Die vorliegende Arbeit befaßt sich erstmals mit der Fixierung von unentwickelter (Ether-Phosphan)-Liganden-Systeme an Kieselgel. Der Ligand ist dabei über einen Spacer von drei bzw. sechs Kohlenstoffatomen von dem Siliciumatom, das den Kontakt zur Oberfläche herstellt, entfernt. Außerdem wird die Hydrieraktivität der heterogenisierten Liganden geprüft.

## Resultate und Diskussion

Die Silylalkyl(ether-phosphane) **3a**, **b**, **e**, **4a**, **b**, **e** und **5a** sind durch eine photochemisch induzierte *anti*-Markownikow-Addition der sekundären Phosphane HP(Ph)D ( $\text{D} = \text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) [6] an die olefinische Doppelbindung der  $\omega$ -Alkenylchlor- bzw.  $\omega$ -Alkenylmethoxysilane **1a**, **b**, **e** [20] zugänglich [21] (Gl. 1). Eine Alternative zum Aufbau der  $\alpha,\omega$ -bifunktionellen Silylalkyl(ether-phosphane) **3c**, **d**, **4c**, **d** und **5c** besteht in der Umsetzung der Chlorpropylmethoxysilane **2c**, **d** mit HP(Ph)D in Gegenwart eines Überschusses von Natriumhydrid (Gl. 1). Bei **3a–e**, **4a–e**, **5a**, **c** handelt es sich um bemerkenswert



$\begin{array}{c} m \\ n \end{array}$	1	4	X
1	a	b	Cl
1	c		OMe
3	d	e	OMe



thermostabile Verbindungen, die ohne merkliche Zersetzung auf 200°C erhitzt werden können. Diese Eigenschaften sind vorteilhaft für Hochdruckversuche im Autoklaven unter verschärften Bedingungen [1]. Aus den elektronenstoßinduzierten Massenspektren, die jeweils einen Molekülpeak aufweisen, ergibt sich die Zusammensetzung von 3–5. Im frisch destillierten Zustand stellen sie viskose, farblose, mäßig luftempfindliche Flüssigkeiten dar, 3a, b, 4a, b und 5a beginnen jedoch nach einigen Stunden zu kristallisieren.

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-Spektren [20,22] sind bei Nichtberücksichtigung des Alkylsilylspacers weitgehend ähnlich mit denjenigen der bekannten Ether-Phosphane  $\text{Ph}_2\text{PD}$  ( $\text{D} = \text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) [3–5]. So erscheint im IR-Spektrum die für diagnostische Zwecke charakteristische Absorption der antisymmetrischen  $\text{C}_2\text{O}$ -Valenzschwingung des Etherrestes (vgl. Tab. 1). In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 3a–e und 4a–e tauchen zwei Singulets auf, die von Diastereomeren herrühren (vgl. Tab. 1). In den Spektren von 5a, c beobachtet man je ein  $^{31}\text{P}$ -Singulett.

Während die monofunktionellen Chlorsilylalkyl(ether-phosphane) 3a, b, 4a, b und 5a mit den Silanol-Funktionen der Kieselgeloberfläche nach Gl. 2 in eindeutiger Weise abreagieren, verläuft die analoge Umsetzung mit den trifunktionellen Methoxyverbindungen 3d, e und 4d, e gemäß Gl. 3 erheblich komplexer. Prinzipiell können sie über eine Si–O–Si-Brücke oder aber auch über zwei derartige Brücken mit dem Träger verknüpft sein. Dagegen werden aus sterischen Gründen drei Bindungen nicht ausgebildet. Jedoch findet man oligomere Vernetzungen des Liganden auf der Kieselgeloberfläche [23].

Die Eliminierung des bei der Reaktion der Chlorsilane 3a, b, 4a, b und 5a mit dem Trägermaterial freiwerdenden Chlorwasserstoffs wird von Basen, speziell 2,6-Lutidin, erleichtert [24]. Im Falle von 3d, e und 4d, e bildet sich nach Gl. 3 Methanol, das zur Vervollständigung der Reaktion durch Erhitzen entfernt werden muß. Deshalb führt die Heterogenisierung von 3d, e und 4d, e erst oberhalb 150°C, diejenige von 3a, b, 4a, b und 5a dagegen schon bei etwa 40°C zum Erfolg unter

Tabelle 1

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten und charakteristische IR-Valenzschwingungen (cm<sup>-1</sup>) in den Spektren von 3–5

	$\delta$ (ppm) <sup>a</sup>	$\nu_{as}$ (C <sub>2</sub> O) <sup>b</sup>
3a	-30.0, -32.4 <sup>c</sup>	1117sst
3b	-29.3, -33.7 <sup>d</sup>	1117sst
3c	-31.3, -33.9 <sup>d</sup>	1117sst
3d	-31.5, -33.8 <sup>d</sup>	1119sst
3e	-30.4, -32.8 <sup>d</sup>	1118sst
4a	-29.3, -31.5 <sup>d</sup>	1056st
4b	-28.6, -30.6 <sup>c</sup>	1054st
4c	-30.6, -32.9 <sup>d</sup>	1059st
4d	-30.6, -32.8 <sup>d</sup>	1058sch
4e	-31.0, -33.7 <sup>c</sup>	1057sch
5a	-30.7 <sup>d</sup>	1111sst
5c	-31.5 <sup>d</sup>	1109sst

<sup>a</sup> Ext. Standard 85% Phosphorsäure/D<sub>2</sub>O. <sup>b</sup> Film. <sup>c</sup> In THF. <sup>d</sup> In Toluol.

**Bildung von Lutidiniumchlorid.** Zur Erzielung einer möglichst hohen Belegungs-  
dichte auf dem Trägermaterial ist ein doppelter Ligandenüberschuß, bezogen auf die  
zur Verfügung stehenden Silanolgruppen erforderlich. Die Silanolgruppeneichte des  
verwendeten Kieselgels beträgt ca. 4  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  [24].

Wichtige Parameter zur Beurteilung der Qualität des modifizierten Kieselgels  
sind der elementaranalytisch ermittelte Gehalt an Kohlenstoff, die Menge Ligand  
pro Gramm des fixierten Präparats sowie die Ligandendichte  $\alpha$ . Diese gibt an,  
wieviel  $\mu\text{mol}$  des Liganden sich auf 1  $\text{m}^2$  Kieselgeloberfläche befinden. Sie wurde  
mit Hilfe von Formel I berechnet, welche die Molmasse der eingeführten Gruppe  
( $M_{\text{mod}}$ ), den analytisch ermittelten C-Wert ( $a_c$ ), die Molmasse des im Spacermolekül  
enthaltenen Kohlenstoffs ( $M_c$ ) sowie die BET-Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) des Trägers

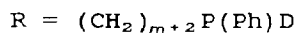
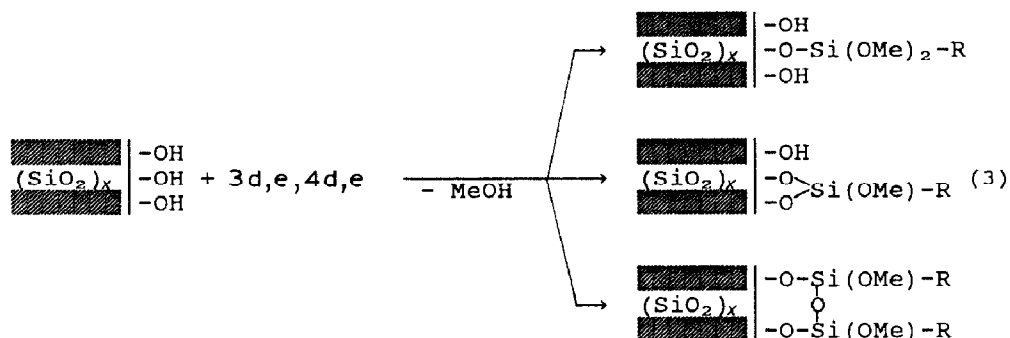
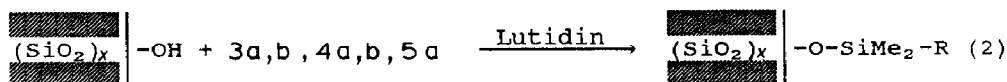


Tabelle 2

Kriterien für die Qualität der auf Kieselgel fixierten Liganden **3a, b, d, e, 4a, b, d, e** und **5a**

Fixierter Ligand	% C <sup>a</sup>	mmol Lig./g Präparat	$\alpha$ ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) <sup>b</sup>
<b>3a</b>	8.8	0.46	1.66
<b>3b</b>	10.6	0.46	1.59
<b>3d</b>	8.6	0.45	1.51
<b>3e</b>	10.5	0.46	1.60
<b>4a</b>	9.8	0.51	1.71
<b>4b</b>	10.7	0.47	1.59
<b>4d</b>	8.7	0.45	1.52
<b>4e</b>	10.1	0.44	1.51
<b>5a</b>	8.4	0.50	1.65

<sup>a</sup> Elementaranalytisch gefundener C-Gehalt. <sup>b</sup> Ligandendichte.

berücksichtigt [24]. Für letztere wurde ein Wert von  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  zugrunde gelegt [25] (vgl. Tab. 2).

$$\alpha = \frac{a_c}{M_c \cdot S_{\text{BET}} \left[ 1 - \frac{a_c (M_{\text{mod}} - 1)}{M_c} \right]} \quad (\text{I})$$

Ein weiteres Kriterium für eine erfolgreiche Fixierung der Spacermoleküle stellt die Festkörper-Kernresonanzspektroskopie dar. Beispielhaft wurden die  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{31}\text{P}$ -Kerne der fixierten Verbindungen **3a, b, d, e, 4a, b, d, e** und **5a** mit Hilfe der CP-MAS-Methode untersucht. Die  $^{13}\text{C}$ -Daten entsprechen denen der hochaufgelösten  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren [20,22].

In den  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von **3a, b, 4a, b** und **5a** treten drei Signale auf [26] (vgl. Tab. 3). Diejenigen im Bereich von  $\delta$  12 bis 13 sind für das an den Spacer gebundene Siliciumatom charakteristisch und zeigen damit den Erfolg der Fixierung an. Im gleichen Umfang nehmen die Intensitäten der Silanol-Signale bei  $\delta$  -110 bis -112 gegenüber dem nativen Kieselgel ab, die Absorptionen der Silandiolgruppen bei  $\delta$  -91 verschwinden praktisch vollständig [23,27]. Dagegen beobachtet man bei **3d, e** und **4d, e** für die spacergebundenen Siliciumatome je ein

Tabelle 3

 $^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von fixiertem **3a, b, d, e, 4a, b, d, e** und **5a** ( $\delta$  in ppm)

	$^{31}\text{P}$ <sup>a</sup>	$^{29}\text{Si}$ <sup>b</sup>		
<b>3a</b>	-33.5	-110	-101	+12
<b>3b</b>	-31.8, -33.4	-110	-102	+13
<b>3d</b>	-33.1	-111	-102	-58
<b>3e</b>	-31.6, -33.3	-111	-102	-57
<b>4a</b>	-31.9	-112	-102	+12
<b>4b</b>	-30.5, -31.9	-110	-100	+13
<b>4d</b>	-31.7	-111	-102	-59
<b>4e</b>	-30.5, -32.0	-110	-101	-58
<b>5a</b>	-32.1	-111	-103	+12

<sup>a</sup> Standard  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . <sup>b</sup> Standard Q8M8 [29].

Hauptsignal bei  $\delta$  –57 bis –59, welches einer Bindung über zwei Siloxanbrücken zum Kieselgel zuzuordnen ist. Außerdem erscheinen Signale geringer Intensität im Bereich  $\delta$  –50 und –65, die zu einer einfach gebundenen Spezies, bzw. zu auf der Oberfläche des Kieselgels oligomer vernetzten Liganden gehören [25].

In den  $^{31}\text{P}$ -CP-MAS-NMR-Spektren sind bei **3b**, **e** und **4b**, **e** die beiden Diastereomeren in Form zweier benachbarter Singulets erkennbar (vgl. Tab. 3). In unbedeutendem Umfang tritt eine Oxidation der fixierten Liganden zu Phosphanoxyd auf [28].

Orientierende Versuche haben gezeigt, daß die heterogenisierten Silylalkyl(etherphosphane) **3a** und **4a** auch zur Hydrierung von Mehrfachbindungen befähigt sind. In Verbindung mit  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  überführen sie 2-Pentin praktisch quantitativ in *cis*-2-Penten. Ohne Ligand läuft die Hydrierung weiter bis zum *n*-Pentan. Außerdem wurde die Aktivität von kieselgelfixiertem **3a** und **4a** bei der Hydrierung von Doppelbindungen in ungesättigten Fettsäuren untersucht. Als Substrat diente Sojaöl, das einen hohen Anteil Linol- und Linolensäure enthält. In Zusammenarbeit mit  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  konnte der Anteil der Fettsäuren mit nur einer Doppelbindung von 24% auf bis zu 64% erhöht werden.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter gereinigter Argonatmosphäre und strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und Argon-gesättigt. THF und Diethylether wurden jeweils frisch über Natrium destilliert.

### Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Silylalkyl(ether-phosphane) **3a**, **b**, **e**, **4a**, **b**, **e** und **5a**

In einem Schlenkrohr aus Quarzglas werden die  $\omega$ -Alkenylsilane **1a**, **b**, **e** mit den Phosphanen  $\text{HP}(\text{Ph})\text{D}$  ( $\text{D} = \text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) gemischt und unter ständigem Rühren im Vakuum einer UV-Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm ausgesetzt. Die Belichtung wird abgebrochen, wenn die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der sekundären Phosphane verschwunden sind, was bei einer Lampenleistung von 150 W nach ca. 3 h/mmol Phosphan der Fall ist. Zur Isolierung der Produkte **3a**, **b**, **e**, **4a**, **b**, **e** und **5a** destilliert man das Produktgemisch im Hochvakuum.

(3-Chlordimethylsilylpropyl)(1,4-dioxanyl-2-methyl)phenylphosphan (**3a**). Einwaage 6.31 g (30.0 mmol)  $\text{HP}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ , 4.71 g (35.0 mmol) **1a**. Ausbeute 6.6 g (64%). Sdp. 137–145 °C/0.2 mbar. (Gef.: C, 55.56; H, 7.82; Cl, 10.13; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 344.  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{ClO}_2\text{PSi}$  ber.: C, 55.71; H, 7.60; Cl, 10.28%; Molmasse, 344.9).

(6-Chlordimethylsilylhexyl)(1,4-dioxanyl-2-methyl)phenylphosphan (**3b**). Einwaage 10.51 g (50.0 mmol)  $\text{HP}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ , 9.72 g (55.0 mmol) **1b**. Ausbeute 16.2 g (84%). Sdp. 140–150 °C/0.3 mbar. (Gef.: C, 59.24; H, 8.77; Cl, 8.89; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 386.  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{ClO}_2\text{PSi}$  ber.: C, 58.97; H, 8.34; Cl, 9.16%; Molmasse, 386.9).

(1,4-Dioxanyl-2-methyl)phenyl(6-trimethoxysilylhexyl)phosphan (**3e**). Einwaage 10.51 g (50.0 mmol)  $\text{HP}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ , 11.24 g (55.0 mmol) **1e**. Ausbeute 19.0 g (92%). Sdp. 140–150 °C/0.3 mbar. (Gef.: C, 58.14; H, 8.72; Molmasse massen-

spektrometr. (70 eV, 200 °C), 414. C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>O<sub>5</sub>PSi ber.: C, 57.95; H, 8.51%; Molmasse, 414.6).

(3-Chlordimethylsilylpropyl)phenyl(tetrahydrofuran-2-methyl)phosphan (**4a**). Einwaage 5.83 g (30.0 mmol) HP(Ph)CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O. 4.71 g (35.0 mmol) **1a**. Ausbeute 6.4 g (65%). Sdp. 134–142 °C/0.2 mbar. (Gef.: C, 58.85; H, 8.30; Cl, 10.04; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 328. C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>ClO<sub>5</sub>PSi ber.: C, 58.43; H, 7.97; Cl, 10.78%; Molmasse, 328.9).

(6-Chlordimethylsilylhexyl)phenyl(tetrahydrofuran-2-methyl)phosphan (**4b**). Einwaage 9.71 g (50.0 mmol) HP(Ph)CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O, 9.72 g (55.0 mmol) **1b**. Ausbeute 14.1 g (76%). Sdp.: 140–150 °C/0.3 mbar. (Gef.: C, 61.67; H, 8.83; Cl, 9.44; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 370. C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>ClO<sub>5</sub>PSi ber.: C, 61.52; H, 8.69; Cl, 9.56%; Molmasse, 370.9).

Phenyl(tetrahydrofuran-2-methyl)(6-trimethoxysilylhexyl)phosphan (**4e**). Einwaage 7.77 g (40.0 mmol) HP(Ph)CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O, 9.19 g (45.0 mmol) **1e**. Ausbeute 10.7 g (67%). Sdp. 140–150 °C/0.3 mbar. (Gef.: C, 60.41; H, 9.01; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 398. C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>PSi ber.: C, 60.27; H, 8.85%; Molmasse 398.6).

(3-Chlordimethylsilylpropyl)(methoxyethyl)phenylphosphan (**5a**). Einwaage 5.05 g (30.0 mmol) HP(Ph)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, 4.71 g (35.0 mmol) **1a**. Ausbeute 6.3 g (69%). Sdp. 112–118 °C/0.2 mbar. (Gef.: C, 55.35; H, 8.13; Cl, 12.02; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 302. C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>ClO<sub>5</sub>PSi ber.: C, 55.52; H, 7.99; Cl, 11.71%; Molmasse 302.9).

#### Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Silylalkyl(ether-phosphane) **3c**, **4c**, **d** und **5c**

50.0 mmol HP(Ph)D (D = CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) werden zusammen mit 55.0 mmol 3-Chlorpropyldimethylmethoxysilan (**2c**) bzw. 3-Chlorpropyltrimethoxysilan (**2d**) und einem dreifachen Überschuß NaH (3.6 g, 150.0 mmol) in 80 ml Toluol 24 h unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Nach Abfiltrieren (P3) von NaCl und überschüssigem NaH wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Hochvakuumdestillation erhält man aus dem gelben Rückstand **3c**, **d**, **4c**, **d** und **5c** als farblose ölige Flüssigkeiten.

(3-Dimethylmethoxysilylpropyl)(1,4-dioxanyl-2-methyl)phenylphosphan (**3c**). Einwaage 10.51 g (50.0 mmol) HP(Ph)CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, 9.17 g (55.0 mmol) **2c**. Ausbeute 11.9 g (70%). Sdp. 135–142 °C/0.2 mbar. (Gef.: C, 60.28; H, 8.79; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 340. C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>PSi ber.: C, 59.97; H, 8.59%; Molmasse 340.5).

(1,4-Dioxanyl-2-methyl)phenyl(3-trimethoxysilylpropyl)phosphan (**3d**). Einwaage 10.51 g (50.0 mmol) HP(Ph)CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, 10.93 g (55.0 mmol) **2d**. Ausbeute 12.7 g (68%). Sdp. 138–147 °C/0.2 mbar. (Gef.: C, 54.93; H, 7.91; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 372. C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>PSi ber.: C, 54.82; H, 7.85%; Molmasse 372.5).

(3-Dimethylmethoxysilylpropyl)phenyl(tetrahydrofuran-2-methyl)phosphan (**4c**). Einwaage 9.71 g (50.0 mmol) HP(Ph)CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O, 9.17 g (55.0 mmol) **2c**. Ausbeute 11.6 g (71%). Sdp. 128–134 °C/0.2 mbar. (Gef.: C, 61.81; H, 8.49; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 324. C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>PSi ber.: C, 62.93; H, 9.01%; Molmasse 324.5).

Phenyl(tetrahydrofuran-2-methyl)(3-trimethoxysilylpropyl)phosphan (**4d**). Ein-

waage 9.71 g (50.0 mmol)  $\text{HP(Ph)CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ , 10.93 g (55.0 mmol) **2d**. Ausbeute 12.3 g (69%). Sdp. 131–136 °C/0.2 mbar. Gef.: C, 57.39; H, 8.35; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 356.  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{PSi}$  ber.: C, 57.28; H, 8.20%, Molmasse 356.5).

(3-Dimethylmethoxysilylpropyl)(methoxyethyl)phenylphosphan (**5c**). Einwaage 8.41 g (50.0 mmol)  $\text{HP(Ph)CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , 9.17 g (55.0 mmol) **2c**. Ausbeute 11.2 g (75%). Sdp. 107–111 °C/0.2 mbar. (Gef.: C, 60.56; H, 9.27; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 298.  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{PSi}$  ber.: C, 60.37; H, 9.12%; Molmasse 298.4).

#### *Heterogenisierung der Chlorsilylalkyl(ether-phosphane) 3a, b, 4a, b und 5a*

5.0 g bei 150 °C im Hochvakuum getrocknetes Kieselgel (Polygosil 60-7, Macherey-Nagel) werden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und 10.0 mmol **3a, b, 4a, b** bzw. **5a** sowie 1.5 ml (13.0 mmol) 2,6-Lutidin zugesetzt. Das Gemisch wird 24 h unter Rückfluß gerührt. Danach filtriert man (P4) und wäscht das Produkt nacheinander mit je dreimal 20–25 ml folgender Lösungsmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , EtOH, EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (1/1), EtOH, Ether. Anschließend trocknet man im Hochvakuum bei Raumtemperatur.

#### *Heterogenisierung der Methoxysilylalkyl(ether-phosphane) 3d, e und 4d, e*

5.0 g Polygosil 60-7 werden mit 10.0 mmol **3d, e** bzw. **4d, e** in 20 ml Dimethylformamid 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren (P4) wird mit folgender Lösungsmittelsequenz ausgewaschen (je dreimal 20–25 ml): DMF, EtOH, EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (1/1), EtOH, Ether. Die Trocknung erfolgt im Vakuum.

#### *Hydrierung von 2-Pentin zu cis-2-Penten*

Ansatz 68.1 mg (1.0 mmol) 2-Pentin in 5 ml n-Propanol. Druck bei 20 °C 1 bar. Katalysator 22.0 mg heterogenisiertes **3a** bzw. 20.0 mg heterogenisiertes **4a** (entsprechend jeweils 10  $\mu\text{mol}$  Ligand) bzw. 20.0 mg Polygosil 60-7 und 2.6 mg  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  (10  $\mu\text{mol}$ ).  $\text{H}_2$ -Aufnahme 22.0 ml (1.0 mmol), Reaktionszeit 20 min. Hydrierung mit **3a**: Umsatz 100%, Selektivitäten zu *cis*-2-Penten 96%, *trans*-2-Penten 3% und n-Pentan 1%. Hydrierung mit **4a**: Umsatz 100%, Selektivitäten zu *cis*-2-Penten 97%, *trans*-2-Penten 3% und n-Pentan 0%. Hydrierung mit Polygosil 60-7: Umsatz 100%, Selektivitäten zu *cis*-2-Penten 40%, *trans*-2-Penten 10% und n-Pentan 50%.

#### *Hydrierung von Sojaöl*

Ansatz 2.0 g Sojaöl in 15 ml n-Propanol. Druck bei 20 °C 1 bar. Katalysator 22.0 mg heterogenisiertes **3a** bzw. 20.0 mg heterogenisiertes **4a** (entsprechend jeweils 10  $\mu\text{mol}$  Ligand) und 5.2 mg (10  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$ .  $\text{H}_2$ -Aufnahme 50.0 ml (2.2 mmol), Reaktionszeit 40 min.

#### *Massen-, IR-, NMR-Spektren, Mikroelementaranalysen und photochemische Reaktionen*

Massenspektren: Varian MAT 711 A. IR-Spektren: Perkin-Elmer 598 Infrared Spektrophotometer mit Datenstation 3600 und Bruker IFS 48.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 und Bruker WP 80 (20.15 und 32.39 MHz; int. Standard  $\text{CDCl}_3$  bzw. ext. Standard 85% Phosphorsäure/ $\text{D}_2\text{O}$ .  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und



<sup>31</sup>P-CP-MAS-NMR-Spektren: Bruker MSL 200, Multikernspektrometer mit widebore Magnet von 4.7 Tesla, Aspect 3000 Computer; Rotoren aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rotationsgeschwindigkeit 4 kHz; Meßfrequenzen und Standards [29]: <sup>13</sup>C: 50.325 MHz (Glycin); <sup>29</sup>Si: 39.75 MHz (Q8M8); <sup>31</sup>P: 81 MHz (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1106. Photoreaktionen: Heraeus Hg-Hochdrucklampe TQ 150 Original Hanau. Gaschromatographische Untersuchungen: Fractovap G 1 von Carlo Erba.

## Dank

Wir danken dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT), der Wacker-Chemie GmbH und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der Degussa, der Shell AG und der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung wertvoller Ausgangsverbindungen zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- 1 E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 75.
- 2 E. Lindner, C. Scheytt und P. Wegner, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 311.
- 3 E. Lindner, H.A. Mayer und P. Wegner, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2616.
- 4 E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C37.
- 5 E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger und B. Steger, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 59.
- 6 E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz und P. Wegner, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 1527.
- 7 E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 761.
- 8 E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 829.
- 9 E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert und P. Wegner, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1621.
- 10 E. Lindner und U. Schober, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 212.
- 11 Z. Kozak und M. Capka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 44 (1979) 2624.
- 12 M. Czakova und M. Capka, *J. Mol. Catal.*, 11 (1981) 313.
- 13 Z. Brouckova, M. Czakova und M. Capka, *J. Mol. Catal.*, 30 (1985) 241.
- 14 K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, R.C. Pirkethly und P.J. Robinson, *J. Catal.*, 43 (1976) 331.
- 15 M. Farrell, C. van Dyke, L.J. Boucher und S.J. Metlin, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 199.
- 16 K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, R.C. Pirkethly und P.J. Robinson, *J. Catal.*, 43 (1976) 322.
- 17 E. Bayer, K. Albert, J. Reiners und M. Nieder, *J. Chromatogr.*, 264 (1983) 197.
- 18 K. Albert, B. Peters und E. Bayer, *J. Magn. Reson.*, 62 (1985) 428.
- 19 D.W. Sindorf und G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3767.
- 20 A. Bader, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1988.
- 21 H. Niebergall, *Makromol. Chem.*, 52 (1962) 218.
- 22 E. Glaser, geplante Dissertation, Universität Tübingen.
- 23 A.L. Prigano und W.C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3586.
- 24 K.D. Lork, K.K. Unger und J.N. Kinkel, *J. Chromatogr.*, 352 (1986) 199.
- 25 B. Pfeleiderer, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1987.
- 26 G.E. Maciel, D.W. Sindorf und V.J. Bartuska, *J. Chromatogr.*, 205 (1981) 438.
- 27 G.E. Maciel und D.W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4263.
- 28 R.A. Komoroski, A.J. Magistro und P.P. Nicholas, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3917.
- 29 E. Lipmaa und A. Simson, *Bruker Report*, 1 (1982) 6.