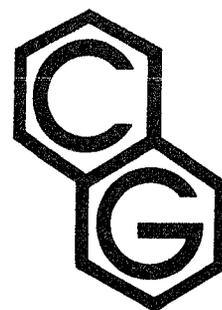


Mitteilungsblatt
37. Jahrgang

Heft 9/1990

Chemische Gesellschaft der DDR



Hochdruck-Chemie

1169

Intermolekulare thermische Reaktionen unter überkritischen Bedingungen

Jürgen O. Metzger, B. Ondruschka

Bei Temperaturen, die für die organische Chemie relativ hoch erscheinen, können bei hohen Drücken unter überkritischen Bedingungen neue intermolekulare Reaktionen mit hoher Selektivität beobachtet werden. Beispiele sind: die sogenannte An-Reaktion, die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion ohne Katalysator und die Solvolyse.

1176

Quantenchemische Simulation von Phosphanliganden in Übergangsmetallkomplexen

J. Reinhold, M. Schüler

Die Reduzierung des Rechenaufwandes erfordert die geeignete Modellierung von Liganden, wobei deren elektronische Eigenschaften weitgehend erhalten bleiben sollten. Substituenten in Phosphanen lassen sich durch Pseudowasserstoffatome ersetzen.

VAA und VFCI – Interessenverbände
der Führungskräfte der chemischen
Industrie in Deutschland 1180

Aus der Beratung
des geschäftsführenden
Vorstandes 1182

Hofmann-Bibliothek 1183

Neuerwerbungen der Bibliothek
der CG 1183

Personalmeldungen 1184

Tagungsvorschau 1184

Kolloquienvorschau 1185

Intermolekulare thermische Reaktionen unter überkritischen Bedingungen

Bei Temperaturen, die für die Organische Chemie relativ hoch erscheinen, können bei hohen Drücken unter überkritischen Bedingungen neue intermolekulare Reaktionen mit hoher Selektivität beobachtet werden. So reagieren Alkane in einer Radikalkettenreaktion mit Alkenen, gelingt die „Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion“ von Carbonylverbindungen durch Alkohole ohne Katalysator und werden überraschende Solvolysereaktionen beobachtet. In einem flexiblen, leicht aufbaubaren Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor sind die notwendigen Reaktionsbedingungen leicht zu realisieren.

Es ist eine grundlegende Erfahrung, daß organisch-chemische Reaktionen im allgemeinen durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Da thermische Energie überall günstig zur Verfügung steht, wird diese Tatsache im Labor und in der chemischen Industrie weidlich genutzt. Man sollte daher erwarten, daß die Chemiker alle Temperaturbereiche, in denen organisch-chemische Reaktionen ablaufen, spezifisch und umfassend nutzen. Überraschenderweise besteht hier eine bemerkenswerte Lücke: Oberhalb von etwa 250 °C, wo die gebräuchlichen Lösungsmittel gasförmig und vielfach bereits oberhalb ihrer kritischen Temperatur vorliegen, hört die Organische Chemie intermolekularer Reaktionen weitgehend auf.

In diesem Temperaturbereich dominieren Pyrolysereaktionen, die von großer technischer und ökonomischer Bedeutung sind, wie z. B. das thermische Cracken von Koh-

lenwasserstoffen für die Olefinproduktion. Andere Pyrolysen sind von großer präparativer Bedeutung. Man denke nur an die Esterpyrolysen, Retro-Diels-Alder- und Retro-En-Reaktionen¹⁾. Im gleichen Temperaturbereich kennt die Organische Chemie aber auch zahlreiche wichtige Reaktionen, bei denen thermisch initiiert neue Bindungen, insbesondere zwischen Kohlenstoffatomen, ausgebildet werden. Es handelt sich überwiegend um intramolekulare Reaktionen, die monomolekular in der Gasphase ablaufen, wie etwa die thermische Cyclisierung von ungesättigten Carbonylverbindungen²⁾ oder die intramolekularen En-Reaktionen³⁾, Reaktionen, die häufig bei Temperaturen bis 600 °C durchgeführt werden. Diese Beispiele zeigen, daß bei Temperaturen, die für die Organische Chemie relativ hoch erscheinen, nicht nur Fragmentierungsreaktionen ablaufen, sondern bei geeigneter Reaktionsführung interessante und präparativ wichtige Reaktionen unter Ausbildung neuer Bindungen möglich sind.

Es gibt gleichsweise wenig Beispiele für intermolekulare Reaktionen bei Temperaturen oberhalb von 250 °C. Überraschenderweise sind gerade diese Beispiele die Grundlage wichtiger technischer Prozesse. Als erstes ist hier das Hochdruck-Polyethylenverfahren zu nennen. Bei diesem Prozeß wird Ethylen bei Temperaturen bis 350 °C und Drücken bis zu 3500 bar polymerisiert. Auch die Fischer-Tropsch-Synthese ist hier zu nennen. So wird Methanol beim Hochdruckverfahren der BASF bei 300 bar und 380 °C am ZnO-Cr₂O₃-Kontakt hergestellt. Die Monographie von Gonikberg⁴⁾ stellt die

Reaktionen ausführlich dar. Winnacker und Küchler⁵⁾ berichten über diese und eine Reihe weiterer technischer Prozesse, die in den hier betrachteten Bereich fallen, wie die Hydratisierung von Ethylen und Propylen^{5a)}, die Carboxylierung von Phenolen^{5b)}, die N-Alkylierungen von Aminen mit Alkoholen^{5c)}, die Melaminsynthesen ausgehend von Harnstoff^{5d)}, die Biphenylsynthese aus Benzol^{5e)}. Meist werden bei diesen Reaktionen Katalysatoren zugesetzt.

Die Literatur kennt noch eine Reihe weiterer intermolekularer Reaktionen, die im Temperaturbereich oberhalb 250 °C untersucht wurden. Genannt seien die intermolekularen En-Reaktionen von nichtaktivierten Olefinen⁶⁾ und die En-Reaktion von Acetylen und 1-Alkenen zur Synthese von 1,4-Dienen⁷⁾. Bei der Literatursichtung kann man feststellen, daß die grundlegenden Arbeiten über intermolekulare thermische Reaktionen unter überkritischen Bedingungen überwiegend in den dreißiger und vierziger Jahren dieses Jahrhunderts durchgeführt wurden und erst in jüngster Zeit dieses Gebiet der organischen Chemie wieder an Interesse gewinnt⁸⁾. Über die neuen Entwicklungen soll hier berichtet werden. Doch soll zunächst versucht werden, eine Antwort darauf zu geben, warum dieser große Temperaturbereich so wenig genutzt wird. Das mag u. a. damit zusammenhängen, daß viele Lehrbücher der Organischen Chemie hinsichtlich Temperatur und Organischer Chemie Vorurteile verbreiten, die bewirken, daß erhöhte Temperaturen für organisch-chemische Reaktionen als schädlich oder zum mindesten uninteressant erscheinen. Dies sei an zwei Beispielen illustriert:

● „Eine charakteristische Eigenschaft der allermeisten organischen Verbindungen ist ihre geringe Wärmebeständigkeit“⁹⁾.

● „Es ist eine allgemeine Tatsache, daß mit Erhöhung der Temperatur die Selektivität . . . abnimmt, umgekehrt wächst die Selektivität mit sinkender Temperatur“¹⁰⁾.

Es gibt aber auch praktische Probleme. Oberhalb von 250 °C kann man in der Regel nicht mehr in einem normalen Glaskolben arbeiten. Man benötigt einen Autoklaven, um die für intermolekulare Reaktionen notwendige Konzentration der Reaktanden zu gewährleisten. Ein Autoklav ist aber ein relativ träges Instrument. Zunächst wird er langsam auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Nach der gewünschten Reaktionszeit muß er langsam wieder abkühlen. Praktisch bedeutet dies, daß nur thermisch stabile Verbindungen erfaßt werden können. Mögliche Primärprodukte, die kinetisch kontrolliert gebildet sein mögen, können Folgereaktionen eingehen. Diese praktischen Probleme mögen mit ein Grund für den erwähnten relativen Mangel an Untersuchungen in diesem Temperaturbereich sein. Bei der Extraktion von Biopolymeren mit überkritischen organischen Lösungsmitteln in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor¹¹⁾ beobachteten wir intermolekulare Reaktionen dieser Lösungsmit-

tel. Diese Beobachtungen regten uns an, systematisch mit der Untersuchung intermolekularer thermischer Reaktionen unter überkritischen Bedingungen zu beginnen.

Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor (HP-HT-Reaktor)

Zur Untersuchung und Durchführung von intermolekularen organisch-chemischen Reaktionen in Lösung bei Temperaturen oberhalb von 250 °C sollte ein Reaktor verwendet werden, der die folgenden Anforderungen erfüllt:

● Er muß Drücke von einigen hundert Bar zulassen und eine leichte Variation des Drucks erlauben, damit die Konzentrationen der Edukte über einen weiten Bereich variiert werden können.

● Er muß bei den geforderten Drücken Temperaturen bis zu 600 °C problemlos und schnell einstellbar ermöglichen.

● Er muß ermöglichen, die Edukte sehr schnell auf die Reaktionstemperatur zu bringen.

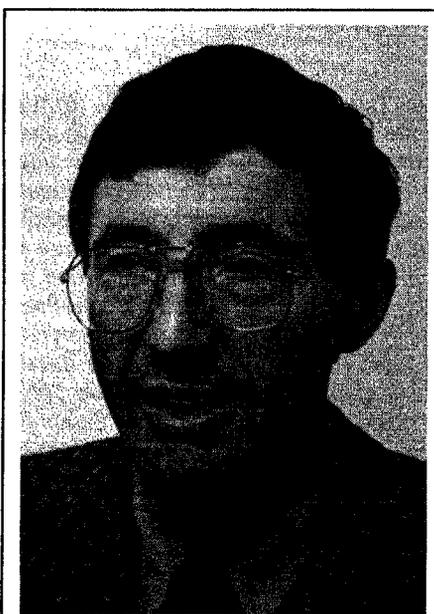
● Er muß ermöglichen, die Produkte so schnell wie erforderlich aus der Reaktions-

zone abzuführen.

● Er muß eine Reaktionsführung im präparativen Maßstab ermöglichen.

In der Literatur ist für spezielle Reaktionen eine Reihe von Strömungsreaktoren beschrieben, die den o. a. Anforderungen an die Druck- und Temperaturbeständigkeit genügen. Einige sind teilweise recht aufwendig und nicht ohne weiteres in jedem Labor zugänglich. Wir haben einen Laborreaktor (Abbildung 1)¹²⁾ entwickelt, der alle oben genannten Anforderungen erfüllt und darüber hinaus flexibel für eine Vielfalt an Reaktionen einsetzbar ist. Er ermöglicht das Arbeiten mit laborüblichen Mengen in Reaktionszeiten von wenigen Sekunden bis zu einigen Minuten – oder wenn notwendig auch länger. Als Kernstück des Reaktors (Abbildung 1) benutzen wir handelsübliche Edelstahlkapillaren (a. D. 1,7 mm, i. D. 0,4 – 0,7 mm), die je nach Problem in Längen von wenigen Metern bis zu 50 m und mehr eingesetzt werden können. Damit sind wir sehr flexibel, was die Reaktorgröße anbetrifft (ca. 0,1 – 20 ml). Als Reaktor kann auch eine Fused-Silica-Kapillare, wie sie in der Kapillar-GC verwendet wird, dienen. Diese Kapillaren zeichnen sich durch völlig übergangsmetallfreie Oberflächen aus und werden eingesetzt, wenn es darauf ankommt, Übergangsmetallkatalyse mit Sicherheit auszuschließen; sie wurden von uns bis 400 °C und ca. 200 bar benutzt.

Mit einer Hochdruckpumpe (3) wird das Reaktionsgemisch gefördert. Der notwendige Druck wird gegen Ventil (8) aufgebaut und in zwei Stufen mittels Ventil (8) und (10) reduziert. Die Reaktionskapillare (6) hängt in einem Ofen (12). Bis 450 °C hat sich ein GC-Ofen bewährt, da dieser eine gute Temperaturkonstanz über den gesamten Ofenraum gewährleistet. Für höhere Temperaturen verwenden wir einen Röhrenofen. Das Reaktionsgemisch wird nach Verlassen der heißen Zone in einem Wärmetauscher (9) – eine wassergekühlte Kapillare von einigen Metern Länge – schnell abgekühlt. Zunächst wird reines Lösungsmittel durch den Reak-



Priv.-Doz. Dr. Jürgen O. Metzger, 1940 in Kaiserslautern geboren, studierte Chemie an den Universitäten Tübingen, Erlangen, Berlin (FU) und Hamburg, Diplom 1968, Dissertation 1971 bei H. Sinn, Habilitation 1983 an der Universität Oldenburg mit Arbeiten über thermisch initiierte intermolekulare organisch-chemische Reaktionen bei erhöhten Temperaturen und hohen Drücken, 1981 zusammen mit P. Köll und B. Brönstrup für Arbeiten zur Nutzung von Biomasse mit dem Océ-van der Grinten Preis ausgezeichnet. Arbeitsgebiete: Organische Radikale, Synthesen und Mechanismen; Reaktionen unter überkritischen Bedingungen; Synthesen mit nachwachsenden Rohstoffen; Massenspektrometrie.

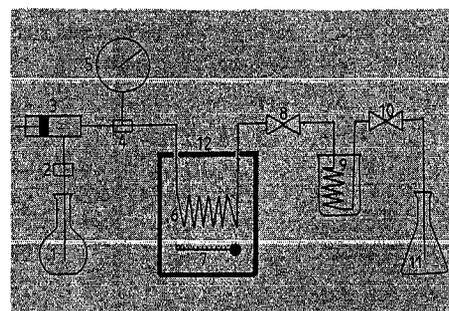


Abb. 1: Schematischer Aufbau des Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktors. Vorratsgefäß für Eduktlösung (1), Fritte (2), Hochdruckpumpe bis 600 bar (3), T-Stück (4), Manometer (5), Reaktor (Edelstahlkapillare a. D. 1,6 mm, i. D. 0,7 mm) (6), Thermometer (7), Ventil (bis 1000 bar, 600 °C) (8), Wärmetauscher (9), Ventil (10), Auffanggefäß (11), Ofen (12).

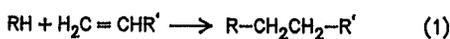
tor gepumpt und die Reaktionsparameter Druck, Temperatur und Verweilzeit eingestellt. Der Druck wird mit Hilfe der Pumpleistung und des Ventils eingestellt, die Verweilzeit durch die Länge der Reaktionskapillare und die Strömungsgeschwindigkeit.

Einsatzmöglichkeiten des HP-HT-Reaktors

Ausgehend von den Besonderheiten des HP-HT-Reaktors ist er besonders geeignet zur Durchführung von thermischen intermolekularen Reaktionen in überkritischen flüchtigen Systemen in einem Temperaturbereich von ca. 250 bis 600 °C und bei hohen Drücken. Einige bemerkenswerte Reaktionen werden im folgenden beschrieben. Im Prinzip ist er aber für alle chemischen Reaktionen mit Erfolg einsetzbar, für die eine Temperaturerhöhung eine sinnvolle Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bringt. So sind einfache Veresterungen oder Umesterungen unkatalysiert bei 300 bis 400 °C mit großer Geschwindigkeit möglich. In speziellen Fällen ist der Reaktor auch für monomolekulare thermische Reaktionen vorteilhaft oder sogar unentbehrlich. Normalerweise werden monomolekulare, thermische Reaktionen in der Gasphase durchgeführt. Bei dieser Reaktionsführung ist es aber notwendig, das Edukt zunächst – häufig bei reduziertem Druck – in die Gasphase zu überführen. Das ist aber naturgemäß für eine ganze Reihe von Substanzklassen nicht möglich – z. B. Kohlenhydrate, Aminosäuren, Polymere. Diese Substanzklassen sind daher normalerweise nur der Pyrolyse der Feststoffe zugänglich, die meist in komplexen Reaktionen zu einer Vielzahl von Produkten führt. Zahlreiche dieser Substanzen sind jedoch löslich und können somit problemlos mit Hilfe des HP-HT-Reaktors hinsichtlich ihrer monomolekularen thermischen Reaktionen untersucht werden. Interessante Ergebnisse aus diesem Anwendungsbereich des Reaktors wurden bisher bei der Esterpyrolyse von Zuckeracetaten gewonnen¹³. Über den thermischen Abbau von Biopolymeren in überkritischen organischen Lösungsmitteln wurde bereits in dieser Zeitschrift berichtet¹⁴.

Die An-Reaktion: Thermisch initiierte Additionen von Alkanen an Alkene

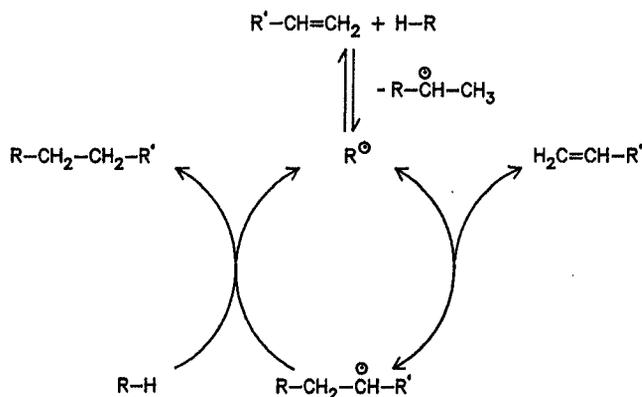
Die Funktionalisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe war und ist für den Chemiker eine reizvolle und bedeutsame Aufgabe. Ein bekanntes und wegen seiner Einfachheit interessantes Verfahren ist die thermisch initiierte Addition von Alkanen an Alkene, die An-Reaktion¹² (Gleichung 1):



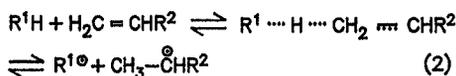
Die An-Reaktion wird bei Temperaturen von ca. 200 bis 500 °C und hohen Drücken durchgeführt, also meist unter überkriti-

schen Bedingungen. Die Reaktion ist präparativ nützlich¹⁵ und kann auch auf Alkine und 1,3-Diene angewandt werden⁸). Durch thermische Addition von Isobutan an Ethylen wurde während des 2. Weltkriegs in den USA sogar industriell Neohexan produziert¹⁶). Zahlreiche Arbeitsgruppen beschäftigten sich immer wieder mit dieser bemerkenswerten Reaktion¹⁷), aber erst in den letzten Jahren wurde der Mechanismus aufgeklärt und die Anwendungsbreite der Reaktion erschlossen¹²).

Die An-Reaktion verläuft allgemein als Radikalkettenreaktion:



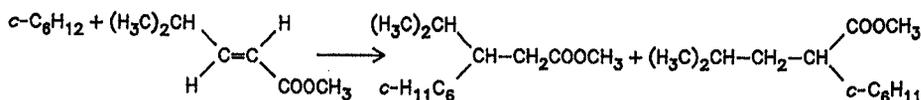
Sie ist unter mehreren Gesichtspunkten bemerkenswert. Ein Initiator wird nicht benötigt. Die Radikalkette wird gestartet durch Komproportionierung von Alkan und Alken zu zwei Alkylradikalen. Diese „molekülinduzierte Homolyse“ stellt die Umkehrung der Disproportionierung von zwei Alkylradikalen dar (Gleichung 2).



Diese bimolekulare Startreaktion besitzt eine sehr hohe Aktivierungsenergie und spielt deshalb erst bei höheren Temperaturen eine Rolle. Notwendig ist eine möglichst hohe Konzentration der Reaktanden – also ein hoher Druck. Trotzdem handelt es sich um eine sehr langsame Reaktion. So beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Cyclohexan und Acrylsäureester $6 \cdot 10^{-13} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 220 °C. Sie kann aber bequem gemessen werden, da reaktive Radikale entstehen, die eine Kettenreaktion starten¹²). Es sei darauf hingewiesen, daß diese Reaktion sich auch in geologischen Zeiträumen auswirken und die Tatsache erklären könnte, daß in Erdöl im allgemeinen keine oder sehr wenig Olefine vorkommen^{12,18}). Auf jeden Fall beschreibt sie den Weg, wie das thermodynamisch instabile System Alkan/Alken zum stabileren Alkan reagiert. Der Kettenabbruch – Rekombina-

tion und Disproportionierung von zwei Alkylradikalen – ist eine Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von ca. $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das bedeutet, daß er durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht oder nur geringfügig beschleunigt wird. Dagegen werden die Kettenfortpflanzungsreaktionen bei den hohen Temperaturen sehr schnell. Das heißt, daß die Radikalkettenreaktion sehr effektiv sein wird. Trotz oder gerade wegen der sehr langsamen Startreaktion resultiert eine schnelle Radikalkettenreaktion. Die hohe Reaktionstemperatur bewirkt, daß die Wasserstoffübertragung von dem relativ

trägen Wasserstoffdonor Alkan, das in hohem Überschuß eingesetzt wird, auf das Addukt radikal mit der Addition des Addukt-radikals an Alken zu Oligomeren effektiv konkurrieren kann. Dabei ist auch von Bedeutung, daß die Addition thermodynamisch kontrolliert ist. Diese Tatsache kann zur Entwicklung einer neuen Additions-Eliminierungsreaktion genutzt werden (siehe Additions-Eliminierungsreaktionen). Die Regioselektivität der An-Reaktion bezüglich der Alkan Komponente¹⁹) als auch der Alkenkomponente²⁰) wurden untersucht. Die Regioselektivität ist selbst bei 450 °C noch beträchtlich und keinesfalls generell geringer als bei tiefen Temperaturen. Sie ist nur anders. Als Beispiel sei die Addition von Cyclohexan an 3-Isopropylacrylsäuremethyl ester in der An-Reaktion bei 400 °C und bei Raumtemperatur (durchgeführt mit der Quecksilbermethode²¹) miteinander verglichen (Gleichung 3). Die An-Reaktion ist zudem sehr gut geeignet, die Stereoselektivität der Wasserstoffübertragung auf Radikale bei erhöhten Temperaturen zu messen. Die Ergebnisse korrelieren hervorragend mit Ergebnissen, die bei tiefen Temperaturen und mit anderen Methoden gewonnen wurden²²). Auch in diesem Fall zeigt sich, daß die Stereoselektivität mit steigender Temperatur nicht generell schlechter, sondern nur anders wird. Höhere Temperaturen können zu höheren Selektivitäten führen²³).



An-Reaktion (400°C)²⁰: 1 : 3

Quecksilbermethode (RT)²¹: 3 : 1

(3)

Solvolyse

Das Interesse an der Anwendung von überkritischen Solventien als Reaktionsmedium resultiert aus ihren besonderen thermophysikalischen und chemischen Eigenschaften, wobei diejenigen von besonderem Interesse sind, die es erlauben, eine chemische Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken. Dazu gehören solche Eigenschaften wie die Dielektrizitätskonstante des Solvens, das Ionenprodukt, die Ionenbeweglichkeiten und die Transporteigenschaften³²⁾. Diese werden stark durch die Dichte des Lösungsmittels im überkritischen Zustand beeinflusst. Bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln, wie Wasser und Alkohol, ist die wichtigste Eigenschaft das Ionenprodukt. So verliert z. B. Wasser ($T_k = 374^\circ\text{C}$, $p_k = 218\text{ bar}$) bei 300°C und 138 bar seine Eigenschaften als protisches Solvens; dies geschieht bei 345 bar erst bei 400°C und bei 690 bar sogar erst über 500°C ³²⁾. Mit anderen Worten: Ionisch verlaufende chemische Reaktionen können in Wasser als Lösungsmittel auch bei überraschend hohen Temperaturen durchgeführt werden, wenn $p > p_k$. Dehydratisierungen von verschiedenen Alkoholen, Diolen und Polyolen verlaufen deshalb in überkritischem Wasser in Gegenwart von Spuren an Protonsäuren (z. B. $0,005\text{ M H}_2\text{SO}_4$) unter milderer Bedingungen als bei der entsprechenden Gasphasenpyrolyse. Das Produkt der Dehydratisierung wird mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit i. a. in hohen Ausbeuten erhalten³²⁾. Bei der Umsetzung von stickstoffhaltigen Modellverbindungen³⁶⁾ wie Anilin³⁷⁾, Benzylphenylamin³⁸⁾ und Dibenzylamin³⁹⁾ mit überkritischem Wasser bzw. Methanol konnten in Abhängigkeit von der Versuchsdurchführung typische Solvolyseprodukte wie Phenol³⁷⁾ nachgewiesen werden. Ebenso wurden Benzylphenylsulfid³⁹⁾, *p*-Chlorphenol⁴⁰⁾ und *o*-Methoxyphenol⁴¹⁾ solvolysiert. Die Solvolyse von Dibenzylether mit überkritischem Wasser gibt Benzylalkohol neben Toluol, Benzaldehyd und Oligomeren^{42,43)}. Dabei konkurrieren Hydrolyse- und Pyrolysereaktionen. Bei genauer Kenntnis des kinetischen Verlaufs beider Reaktionskanäle ist es möglich, hohe Ausbeuten an Benzylalkohol zu erreichen. Weiterhin lassen sich Phenole mit überkritischen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol alkylieren⁴⁴⁾.

Ausblick

Die vorgestellten Beispiele zeigen, daß bei Temperaturen, die für die organische Chemie relativ hoch erscheinen, interessante und neue intermolekulare Reaktionen beobachtet werden, wenn bei hohen Drücken unter überkritischen Bedingungen gearbeitet wird⁴⁵⁾. Die wesentlichen Vorteile des Arbeitens unter überkritischen Bedingungen liegen in folgendem:

- Chemische Reaktionen werden durch relativ hohe Temperaturen stark beschleunigt.
 - Die Konzentrationen der Reaktanden können durch Variation des Drucks oberhalb der kritischen Drücke leicht variiert werden.
 - Hohe Dichten, die denen des flüssigen Zustands nahekommen, ermöglichen intermolekulare Reaktionen, und
 - die Selektivität von Reaktionen kann stark beeinflusst werden.
- Eine zur Durchführung der beschriebenen Reaktionen geeignete Versuchsanordnung stellt der Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor dar, der in jedem Labor leicht aufgebaut werden kann.

Jürgen O. Metzger
 Fachbereich Chemie der Universität
 Oldenburg,
 Bernd Ondruschka
 Zentralinstitut für Organische Chemie der
 Akademie der Wissenschaften der DDR,
 Leipzig.

- 1) R. F. C. Brown: Pyrolytic Methods in Organic Chemistry. Academic Press, New York 1980, a) ebenda, S. 124.
- 2) J. M. Conia und P. Le Perchec, *Synthesis* 1975, 1.
- 3) W. Oppolzer und V. Snieckus, *Angew. Chem.* 90, 506 (1978).
- 4) M. G. Gonikberg: Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1963.
- 5) K. Winnacker und L. Küchler: Chemische Technologie, Band 4. 3. Aufl., Carl Hanser Verlag, München 1972; a) ebenda, S. 58, b) ebenda, S. 158; c) ebenda, S. 178; d) ebenda, S. 227; e) ebenda, S. 145.
- 6) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 597 (1969).
- 7) N. F. Cywinski, *J. Org. Chem.* 30, 361 (1965).
- 8) J. O. Metzger, J. Hartmanns, D. Malwitz und P. Köll in M. E. Paulaitis, J. M. L. Penninger, R. D. Gray, H. W. P. Davidson: Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions. Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor 1983, S. 515.
- 9) H. R. Christen und F. Vögtle, *Organische Chemie - von den Grundlagen zur Forschung*, Band I. Salle, Frankfurt/Main 1989, S. 30.
- 10) R. T. Morrison und R. N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 3. Aufl. Weinheim 1986, S. 128.
- 11) P. Köll und J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 90, 802 (1978), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 754 (1978).
- 12) J. Hartmanns, K. Klenke und J. O.

- Metzger, *Chem. Ber.* 119, 488 (1986); J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 95, 915 (1983); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22, 885 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1256.
- 13) P. Köll, E. Steinweg, B. Meyer und J. O. Metzger, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1039, 1063; P. Köll, E. Steinweg, J. O. Metzger und B. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1052.
 - 14) J. O. Metzger, P. Köll und B. Brönstrup, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29, 762 (1981).
 - 15) J. O. Metzger, J. Hartmanns und P. Köll, *Tetrahedron Lett.* 22, 1891 (1981).
 - 16) L. Schmerling, in „The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons“, Reinhold Publ. Corp., New York 1955, S. 363.
 - 17) Einen unvollständigen Überblick geben Zit. 12) und 15).
 - 18) J. D. Saxby, A. J. R. Bennett, J. F. Corcoran, D. E. Lambert und K. W. Riley, *Org. Geochem.* 9, 69 (1986).
 - 19) J. Hartmanns und J. O. Metzger, *Chem. Ber.* 119, 500 (1986).
 - 20) J. O. Metzger, K. Klenke, J. Hartmanns und D. Eisermann, *Chem. Ber.* 119, 508 (1986).
 - 21) B. Giese und S. Lachhein, *Chem. Ber.* 118, 1616 (1985).
 - 22) B. Giese, J. A. Gonzales-Gomez, S. Lachhein und J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 99, 475 (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26, 479 (1987).
 - 23) B. Giese, *Acc. Chem. Res.* 17, 438 (1984).
 - 24) J. O. Metzger und K. Klenke, *Chem. Ber.* 123, 875 (1990).
 - 25) K. Klenke und J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 100, 1195 (1988); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27, 1168 (1988).
 - 26) D. Malwitz und J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 98, 747 (1986); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25, 762 (1986); D. Malwitz und J. O. Metzger, *Chem. Ber.* 119, 3558 (1986).
 - 27) W. Ponnendorf, *Angew. Chem.* 39, 138 (1926).
 - 28) W. Kerp, *Chem. Ber.* 28, 1476 (1895).
 - 29) D. I. Schuster und P. B. Karp, *J. Photochem.* 12, 333 (1980).
 - 30) E. S. Huyser und D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3641 (1963).
 - 31) J. O. Metzger und P. Köll, *Makromol. Chem.* 184, 63 (1983).
 - 32) S. Ramayya, A. Brittain, C. De Almeida, W. Mok und J. J. Antal, Jr., *Fuel* 66, 1364 (1987).
 - 33) M. A. B. West und M. R. Gray, *Can. J. Chem. Eng.* 65, 645 (1987).
 - 34) J. R. Kershaw, *S. Afr. J. Chem.* 31, 15 (1978).
 - 35) J. Gabitto, S. Hu, B. J. Mc Coy und J. M. Smith, *AIChE J.* 34, 1255 (1988).
 - 36) T. J. Houser, D. M. Tiffany, Z. Li, M. E. Mc Carville und M. E. Houghton, *Fuel* 65, 827 (1986).
 - 37) F. Patat, *Monatsh. Chem.* 77, 352 (1945).
 - 38) M. A. Abraham und M. T. Klein, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 24, 300 (1985); M. A. Abraham, B. C. Wu, S. C.

Paspek und M. T. Klein, Fuel Science Technol. 6, 557 (1988).
 39) M. A. Abraham und M. T. Klein, Fuel Science Technol. 6, 633 (1988).
 40) H. H. Yang und C. A. Eckert, Ind. Eng. Chem. Res. 27, 2009 (1988).
 41) J. R. Lawson und M. T. Klein, Ind. Eng. Chem. Fundam. 24, 203 (1985).
 42) S. H. Townsend und M. T. Klein, Fuel 64, 635 (1985).

43) S. H. Townsend, M. A. Abraham, G. L. Huppert, M. T. Klein und S. C. Paspek, Ind. Eng. Chem. Res. 28, 161 (1989).
 44) F. Tegal, E. D. Korniets, V. I. Men'shov, A. L. Rubails, V. V. Alinlin, E. Ya. Plopskii und V. M. Kirilets, Khim. Tverd. Topl. (Moscow) 1985 (3), 30.
 45) B. Subramaniam und M. A. Mc Hugh, Ind. Eng. Chem., Proc. Res. Dev. 25, 1 (1986). ■

FV Wasserchemie

Der Fachverband Wasserchemie führt seine Tagung zum Thema „Fortschritte der Wasserchemie“ vom 22. bis 25. Oktober 1990 in Chemnitz durch. Auskunft: Prof. Kümmel THLM, Sektion Chemie, Otto-Nuschke-Str., Merseburg, DDR-4200. ■

Quantenchemie

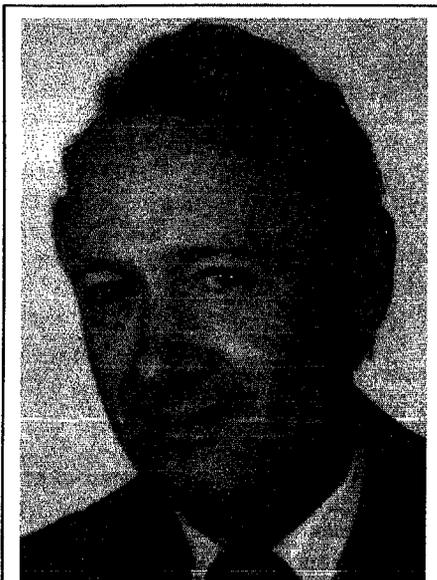
Quantenchemische Simulation von Phosphanliganden in Übergangsmetallkomplexen

Die Reduzierung des Rechenaufwandes erfordert die geeignete Modellierung von Liganden, wobei deren elektronische Eigenschaften weitgehend erhalten bleiben sollten. Substituenten in Phosphanen lassen sich durch Pseudo-wasserstoffatome ersetzen.

In quantenchemischen Berechnungen von Übergangsmetallkomplexen werden Phosphanliganden $PR^1R^2R^3$ im allgemeinen durch Modellliganden PH_3 ersetzt. Aus Gründen der Rechenzeit und des Speicherplatzbedarfs hat man meist keine andere Wahl, und für viele koordinationschemische Fragestellungen ist diese Vereinfachung durchaus berechtigt. Problematisch wird sie aber, wenn das behandelte Problem gerade von der Natur des konkreten Phosphans abhängt. So bestimmt – nur dies ein Beispiel sei hier angeführt – die Art der eingesetzten Phosphane die Koordinationsgeometrie des SO_2 in Phosphan-Schwefeldioxid-Komplexen¹⁾. Bei Trisphosphan-Schwefeldioxid-Nickel(0)-Komplexen L_3NiSO_2 liegt für $L=PPh_3$ die „übliche“ η^1 -planare, für $L=PMe_2Ph$ die η^1 -pyramidale Koordination vor²⁾.

Während eine Simulation der sterischen Eigenschaften „voluminöser“ Phosphane in quantenchemischen Rechnungen kaum möglich ist, lassen sich unterschiedliche elektronische Eigenschaften verschieden substituierter Phosphane durch geeignete Modellierung erfassen. Man kann die Substituenten R durch Pseudo-Wasserstoffatome H' simulieren, mit dem Ziel, daß die Modellphosphane die gleichen Basizitätsabstufungen haben wie die realen Verbindungen in den Reihen PH_3 , PH_2R , PHR_2 , PR_3 (R = Me,

Et, n-Bu, Ph, . . .) und $PR_1^1, PR_2^2, PR_3^3, PR_4^4$ (z. B.: $R^1 = Me$, $R^2 = Et$, $R^3 = n-Bu$, $R^4 = Ph$).



Doz. Dr. sc. nat. Joachim Reinhold, Jahrgang 1940, Physikstudium an der Karl-Marx-Universität Leipzig, Diplom 1965 bei A. Uhlmann über Inäquivalente Darstellungen der kanonischen Vertauschungsrelationen, danach Assistent und Oberassistent an der Sektion Chemie der KMU, Promotion A 1969 bei E. Hoyer über die Berechnung von Mehrzentrenintegralen, Promotion B 1980 über quantenchemische Untersuchungen der trans-Wirkungen in Platin(II)-Komplexen, 1983 Dozent für Quantenchemie an der KMU Leipzig.
 Arbeitsgebiete: Allgemeine Quantenchemie, Quantenchemie der Koordinationsverbindungen.

Basizität und Moleküldaten

Folgende Moleküldaten sollten einen Zusammenhang mit der Basizität erkennen lassen:

- die Elektronenpopulation bzw. die Atomladung (q_p) am Phosphor
- die Gruppenelektro negativität (EN) der Substituenten R
- das Dipolmoment (μ)
- die energetische Lage des Phosphor-lone-pairs bzw. das Ionisierungspotential (IP) aus diesem MO (unter Berücksichtigung des Theorems von Koopmans)
- die Protonenaffinität (PA)

Um die Brauchbarkeit der aufgeführten Kriterien zu prüfen, sind in Tabelle 1 für einige ausgewählte Phosphane experimentelle bzw. berechnete Literaturdaten zusammengestellt^{3,4,5,6)}.

Alkylgruppen haben gegenüber dem Kohlenstoffatom eines organischen Restes einen

Tab. 1. Experimentelle und berechnete Daten unterschiedlich substituierter Phosphane. μ in D, IP und PA in kJ/mol.

	q_p	EN	μ	IP	PA
PH_3	-0,32	6,30	0,58	961,3	786,7
PH_2Me		6,80	1,10	880,1	866,2
$PHMe_2$		7,30	1,23	817,7	916,5
PMe_3	+0,35	7,80	1,19	773,3	954,6
PBu_3^+		7,65		742,9	
PPh_3		8,10		760,3	
Lit.	3)	4)	5)	4,6)	6)

(+I)-Effekt, sie sind in der Lage, Elektronendichte in den verbleibenden Molekülrest zu schieben. Demzufolge sollte man erwar-