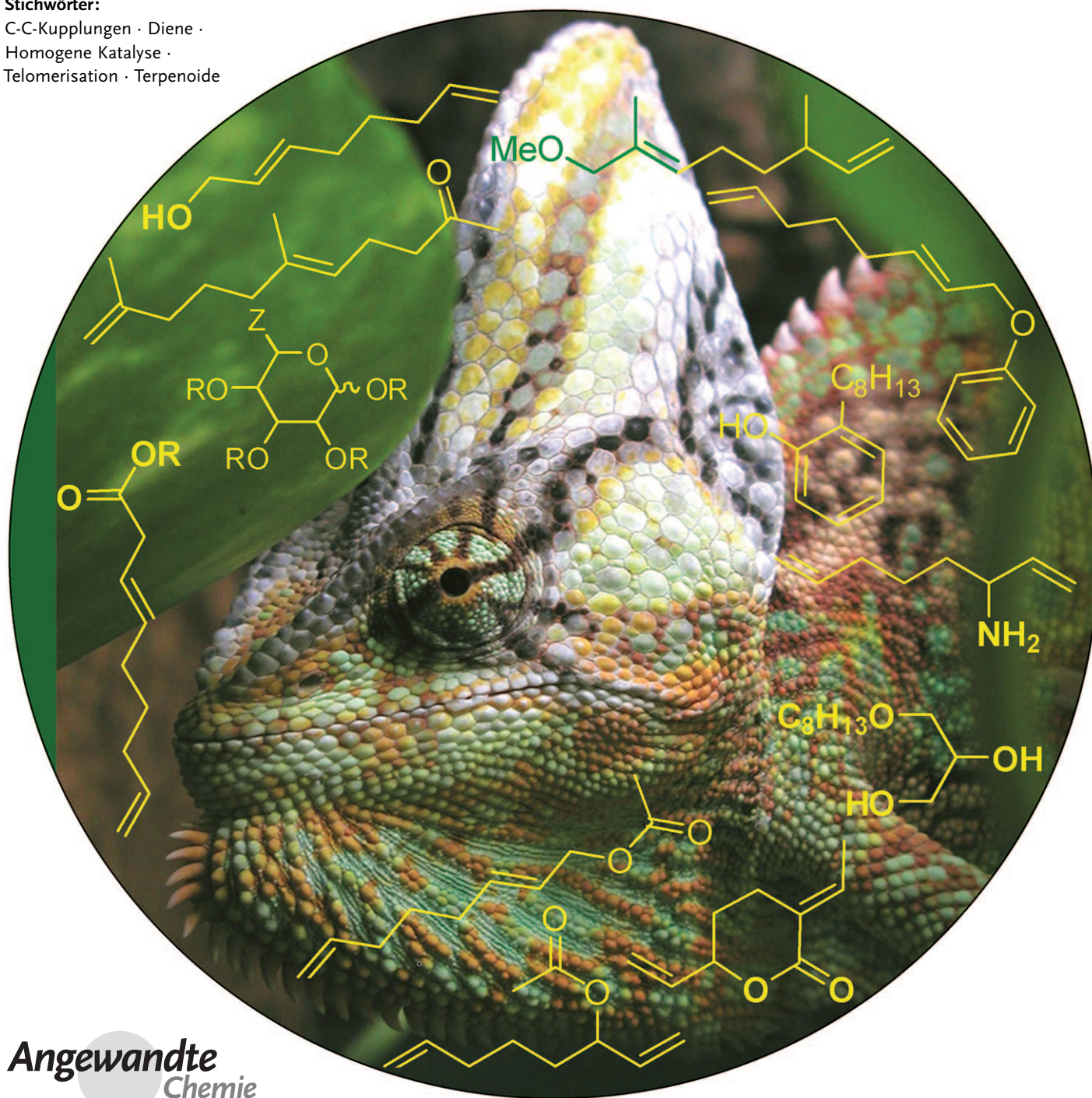


Telomerisation – Fortschritte und Anwendungen einer vielseitigen Reaktion**

Arno Behr,* Marc Becker, Thomas Beckmann, Leif Johnen, Julia Leschinski und Sebastian Reyer

Stichwörter:

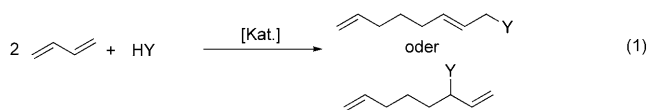
C-C-Kupplungen · Diene ·
Homogene Katalyse ·
Telomerisation · Terpenoide



Durch Übergangsmetallkatalysierte Telomerisation von 1,3-Dienen mit verschiedenen Nucleophilen lassen sich zahlreiche funktionalisierte Kohlenwasserstoffe synthetisieren, z. B. Zuckerether, substituierte Lactone oder Terpendervative, die in Kosmetika und pharmazeutischen Produkten sowie in Polymeren und Aromastoffen Anwendung finden. Die Reaktion kann durch die Wahl des Katalysatorsystems, der Reaktanten und der Reaktionsbedingungen gesteuert werden. Seit der Entdeckung der Telomerisation im Jahr 1967 gab es viele Ansätze zur Nutzung der Reaktion. In diesem Aufsatz wird anhand von Beispielen aus Forschung und Industrie die Vielseitigkeit dieser Reaktion verdeutlicht, wobei besonders auf Katalysator- und Prozessentwicklungen sowie ausgewählte mechanistische Aspekte eingegangen wird.

1. Einleitung

In der homogenen Katalyse bezeichnet der Begriff Telomerisation die Oligomerisierung von 1,3-Dienen (Taxogen) bei gleichzeitiger Addition eines Nucleophils (Telogen). Ein Beispiel hierfür ist in Gleichung 1 gegeben, die die Telomerisation von 1,3-Butadien mit einem beliebigen H-aciden Nucleophil HY zeigt. 1967 wurde diese Reaktion unabhängig



von Smutny^[1] bei Shell und Takahashi et al.^[2] an der Universität Osaka entdeckt. Die Reaktion kann durch Übergangsmetallkomplexe katalysiert werden. Geeignete Metalle sind z. B. Palladium, Nickel oder Platin. Durch die große Zahl möglicher Diene und Nucleophile können zahlreiche Reaktionsprodukte mit vielfältigen Eigenschaften erhalten werden. Einige davon, z. B. die Reaktionsprodukte aus der Telomerisation von 1,3-Butadien mit Wasser oder Methanol, werden bereits im industriellen Maßstab produziert und dienen als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Weichmachern (1-Octanol) oder Copolymeren (1-Octen). Andere Telomere, wie die Produkte aus der Reaktion von 1,3-Butadien mit Aminen oder Polyolen, sind interessante amphiphile Verbindungen, die als Vorstufen für Tenside oder Emulgatoren geeignet sind. Darüber hinaus können Feinchemikalien wie Duftstoffe oder Zwischenprodukte für die Pharmaindustrie aus geeigneten Taxogen/Telogen-Kombinationen erhalten werden.

Nachdem die letzte umfassende Übersicht bereits 1984 erschienen ist,^[3] gibt dieser Aufsatz einen Überblick über die letzten 25 Jahre Forschung im Bereich der Telomerisation bezüglich Katalysatorentwicklung, mechanistischer Aspekte, Substratvariation sowie der Anwendung der Telomerisationsprodukte. Ferner werden aktuelle Trends und mögliche zukünftige Anwendungen vorgestellt.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3653
2. Mechanismen	3653
3. Telomerisation mit OH-Nucleophilen	3655
4. Telomerisation mit Aminen	3661
5. Telomerisation mit Kohlenstoffoxiden	3663
6. Telomerisation durch Heterogenkatalysatoren	3665
7. Zusammenfassung	3666

2. Mechanismen

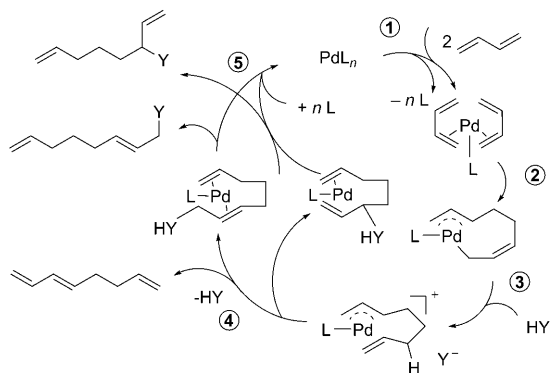
2.1. Telomerisation von 1,3-Butadien

Die Telomerisation führt hauptsächlich zu linearen oder verzweigten Telomeren [Gl. (1)]; darüber hinaus kann es in Nebenreaktionen zur Dimerisierung oder Oligomerisierung des Diens kommen. Die Reaktion kann durch verschiedene Übergangsmetallkomplexe katalysiert werden, von denen Palladiumkomplexe wegen der großen Zahl bekannter Telomerisationsreaktionen und industrieller Prozesse die wichtigsten sind. In diesem Abschnitt werden hierzu einige Grundlagen vorgestellt.

Für Palladium werden je nach eingesetztem Substrat und Katalysator zwei Mechanismen vorgeschlagen. Der erste ist der Monopalladium-Bisallyl-Mechanismus, der auf Befunden von Jolly et al.^[4-8] basiert (Schema 1). Einige Intermediate dieses Mechanismus konnten bei der Reaktion von Butadien mit Methanol isoliert werden. Nach der Dissoziation von *n* Ligandmolekülen sowie der oxidativen Kupplung zweier 1,3-Butadienmoleküle wird ein $[\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^3\text{-}\eta\text{-octadiendiyl})]$ -Komplex gebildet (Schritte 1 und 2). Der nächste Schritt (Schritt 3) ist die Addition des Nucleophils, die über zwei Zwischenstufen (Schritte 4 und 5) zu den C-1- oder C-3-substituierten Octadienylethern (falls Y=OR) führt. Bleibt der nucleophile Angriff aus, entsteht im vierten Schritt 1,3,7-Octatrien.

[*] Prof. Dr. A. Behr, Dipl.-Ing. M. Becker, Dipl.-Ing. T. Beckmann, Dipl.-Chem. L. Johnen, Dipl.-Ing. J. Leschinski, Dipl.-Chem. S. Reyer
Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen
Technische Universität Dortmund
Emil Figge Straße 66, 44227 Dortmund (Deutschland)
Fax: (+49) 231-755-2310
E-Mail: behr@bci.tu-dortmund.de

[**] Copyright Chamäleon:
mamboben (<http://www.photocase.com/en/>)

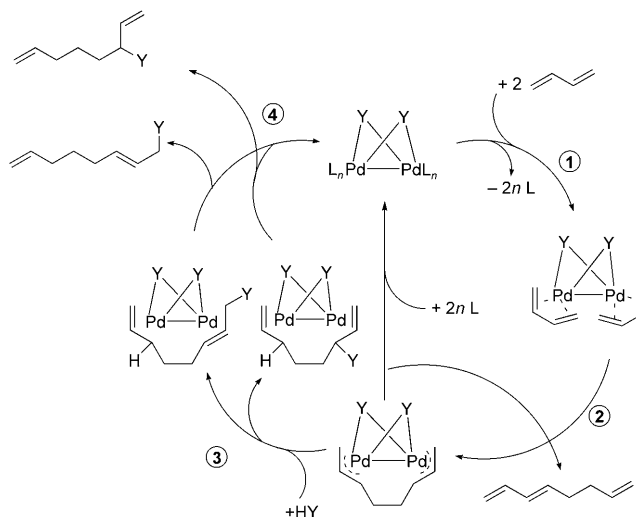


Schema 1. Monopalladium-Bisallyl-Mechanismus.

Der zweite Mechanismus wurde von Keim et al. postuliert und wird als Dipalladium-Bisallyl-Mechanismus bezeichnet (Schema 2). Er wurde für die Reaktion mit den Nucleophilen Phenol und Essigsäure nachgewiesen.^[9–11] Die Liganden dissoziieren ab, und zwei Butadienmoleküle koordinieren an einer stabilisierten, verbrückten Palladiumspezies (Schritt 1), gefolgt von einer C-C-Kupplung (Schritt 2). Im nächsten Schritt (Schritt 3) greift das Nucleophil an der C-1- oder C-3-Position an, was schließlich zu den Telomeren führt (Schritt 4). Ohne nucleophilen Angriff kommt es auch hier zur Bildung des Dimers 1,3,7-Octatrien.

2.2. Telomerisation von Isopren

Die Telomerisation von Isopren führt, ähnlich wie die von 1,3-Butadien, zu *n*- und *iso*-Telomeren. Der Hauptunterschied liegt darin, dass Isopren ein asymmetrisches 1,3-Dien

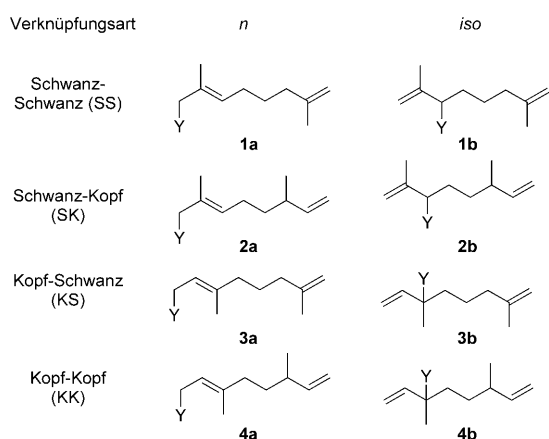


Schema 2. Dipalladium-Bisallyl-Mechanismus.

ist, woraus vier verschiedene Verknüpfungsarten resultieren, von denen jede noch zum *n*- oder *iso*-Telomer führen kann. Schema 3 zeigt die acht möglichen Verknüpfungsarten des Isoprens mit einem Nucleophil HY. Die *n*-Telomere des Isoprens sind die Hauptprodukte (**1a–4a**); die Verknüpfungsart variiert je nach Reaktionssystem und Nucleophil. Der Reaktionsmechanismus verläuft analog den beiden oben beschriebenen Mechanismen der Telomerisation von 1,3-Butadien. Beller et al. schlugen einen Mechanismus für die Isoprentelomerisation mit Methanol vor, der jenem von 1,3-Butadien sehr ähnlich ist.^[12]



Arno Behr ist seit 1996 Professor für Technische Chemie an der Technischen Universität Dortmund. Zu seinen Forschungsschwerpunkten zählen die homogene Übergangsmetallkatalyse, die Entwicklung von Rezyklierungskonzepten in der homogenen Katalyse sowie Arbeiten zur Olefin- und Oleochemie. Bereits während seiner Promotion und Habilitation an der RWTH Aachen bei Prof. Wilhelm Keim beschäftigte er sich mit der übergangsmetallkatalysierten Telomerisation von Dienen. Dieses Fachgebiet ist bis heute Gegenstand seiner Forschung. **Hintere Reihe von links:** T. Beckmann, M. Becker, J. Leschinski, S. Reyer. **Vordere Reihe von links:** L. Johnen, A. Behr.

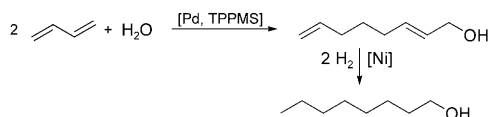


Schema 3. Die verschiedenen Verknüpfungsarten des Isoprens.

3. Telomerisation mit OH-Nucleophilen

3.1. Telomerisation mit Wasser

Die Telomerisation mit dem Nucleophil Wasser wird auch „Hydrodimerisierung“ genannt. Die Telomerisation von 1,3-Butadien mit Wasser ist eine der intensivsten untersuchten Telomerisationen, da ihre Produkte, die Octadienole, ein großes industrielles Anwendungspotenzial haben. Die Octadienole können sehr einfach zum 1-Octanol hydriert werden, das weithin Verwendung als Ausgangsmaterial für Kunststoffweichmacher findet (Schema 4). 1991 begann die Firma Kuraray mit der Produktion von 1-Octanol im technischen Maßstab (5000 t/a).



Schema 4. Telomerisation von 1,3-Butadien mit Wasser.

Kuraray verwendet ein polares Katalysatorsystem aus Palladium(II) und Triphenylphosphanmonosulfonat (TPPMS), das die Rückführung des Katalysators, der in Wasser und Sulfolan sowie Triethylamin gelöst ist, ermöglicht (Abbildung 1). Obwohl die meisten Prozessparameter bereits intensiv von Yoshimura (Kuraray)^[13] diskutiert wurden,

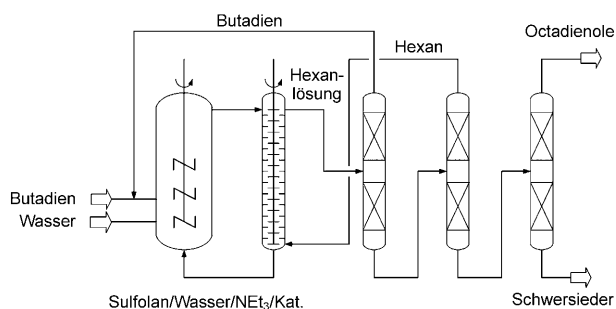
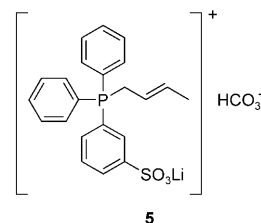


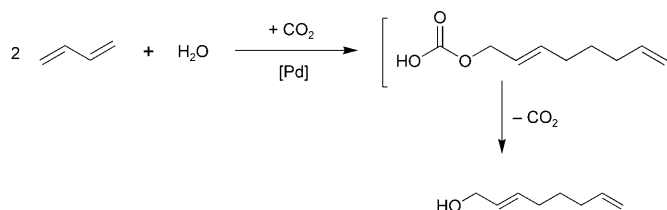
Abbildung 1. Vereinfachtes Fließschema des Kuraray-Verfahrens.

sollen an dieser Stelle zwei Aspekte des Kuraray-Verfahrens noch einmal näher erläutert werden.

Kuraray entwickelte einen eleganten Weg, das entscheidende P/Pd-Verhältnis einzustellen.^[14] Die Tatsache, dass sich die Aktivität des Katalysatorsystems mit steigendem P/Pd-Verhältnis drastisch verringert, ist diametral der Erfordernis eines Phosphanüberschusses für eine ausreichende Langzeitstabilität entgegengesetzt. Zur Lösung dieses Problems wurde das Phosphoniumsalz **5** hinzugegeben. Dieses TPPMS-Salz kann sukzessiv frisches TPPMS bilden und nimmt somit die Rolle eines Ligandenreservoirs ein, das zum einen eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit gewährleistet und zum anderen eine Katalysatordeaktivierung verhindert.



Das Kuraray-Verfahren wird bei 10–20 bar CO₂-Druck betrieben. Die Verwendung von CO₂ ist für die Telomerisation mit Wasser zu einem wichtigen Thema geworden, seitdem Atkins et al. 1971 zum ersten Mal die Notwendigkeit des CO₂-Einsatzes beschrieben.^[15] Die Rolle von CO₂ bei der Wassertelomerisation ist jedoch noch immer nicht vollständig geklärt. Monflier et al. nahmen an, dass Kohlendioxid mit dem Wasser zu Carbonaten reagiere.^[16,17] Diese Carbonate seien bessere Nucleophile als Wasser und bildeten unter Eliminierung von CO₂ Octadienole (Schema 5). Diese An-



Schema 5. Bildung von Carbonaten als Zwischenstufen bei der Wassertelomerisation.

nahme wird dadurch bestätigt, dass kein zusätzliches Lösungsmittel oder CO₂ benötigt wird,^[18] wenn die Telomerisation in Gegenwart von Additiven wie Na₂CO₃, K₂CO₃ oder KHCO₃ erfolgt.

Vor wenigen Jahren untersuchten Lee et al. die wesentlichen Einflussgrößen der Reaktion, wie Lösungsmittel sowie Wasser/Butadien- und P/Pd-Verhältnis.^[19] Außerdem berichteten sie, dass ohne CO₂ sehr viel geringere Butadienumsätze und Selektivitäten für Octadienol erhalten werden. Vergleichende Versuche in Stickstoff- oder Kohlendioxidatmosphäre berücksichtigten den Einfluss des Druckes auf die Butadienlöslichkeit in der Katalysatorphase, da beide Versuche bei 200 psi (13.8 bar) durchgeführt wurden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Telomerisation von 1,3-Butadien mit Wasser.^[a]

CO ₂ [bar]	N ₂ [bar]	X _{But.} [%]	S [%]	
			2,7-Octadien-1-ol	1,3,7-Octatrien
0	13.8	34	6	68
13.8	0	78	75	8

[a] $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 1.5\text{ h}$, $n_{\text{But.}} = 0.25\text{ mol}$, $n_{\text{Wasser}} = 0.5\text{ mol}$, $n_{\text{Pd-Acetat}} = 0.5\text{ mmol}$, $n_{\text{TPP}} = 1.5\text{ mmol}$, Aceton = 40 mL, But. = 1,3-Butadien, TPP = Triphenylphosphan, S = Selektivität, X = Umsatz.

Einige Publikationen der letzten Jahre beschäftigten sich mit dem Stofftransport zwischen der wässrigen Phase und der unpolaren Butadienphase. Monflier et al.^[18] untersuchten den Einfluss von Trialkylaminen auf die zweiphasige Wassertelomerisation und berichteten, dass hohe Telomerausbeuten ohne weitere Lösungsmittel zu erzielen sind, da die Trialkylamine als kationische Tenside fungieren könnten und so durch Micellbildung den Stoffübergang verstärken. Die Struktur dieser Trialkylamine beeinflusst Umsatz und Selektivität sehr stark. Monflier et al. führten auch Wassertelomerisationen mit nichtionischen Tensiden in Micellsystemen durch^[16] und beobachteten dabei einen beschleunigenden Effekt der nichtionischen Tenside oberhalb der kritischen Micellkonzentration. Der hydrophile Teil der Tenside sowie das Hydrophil/lipophil-Verhältnis (HLB) haben dabei einen großen Einfluss auf die Reaktion. Eine dritte Publikation von Monflier et al. beschreibt den Einfluss von Phosphan/Tensid-Kombinationen auf die zweiphasige Telomerisation mit Wasser, wobei hauptsächlich elektrostatische Effekte berücksichtigt wurden.^[17]

Nahezu alle bisher beschriebenen Telomerisationen wurden von Palladium(0) und Phosphanliganden katalysiert. Darüber hinaus gab es in den letzten Jahren weitere Entwicklungen. So beschrieben Čermák et al. die erste Nickel(0)-Komplex-katalysierte zweiphasige Telomerisation.^[20] Des Weiteren berichteten sie, dass hohe Selektivitäten zum Telomer auch mit Palladium(0)-Komplexen mit einem wasserlöslichen Triazaphosphaadamantan-Liganden zu erzielen sind. Dullius et al. beschrieben die Hydrodimerisierung mit Palladium(II), das in der ionischen Flüssigkeit 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ([BMI][BF₄]) gelöst ist.^[21] Sie erzielten Butadienumsätze bis zu 28 % und eine Selektivität für das Telomer von 94 % ohne die Verwendung von CO₂ sowie eine signifikante Erhöhung des Umsatzes (49 %) bei 5 bar CO₂. Unter 5 °C liegt die Reaktionslösung zweiphasig vor, sodass die Produkte leicht abzutrennen sind und die ionische Katalysatorphase effizient wiederverwendet werden kann.

Ein komplett anderer Ansatz für die Telomerisation mit Wasser wurde von Dehn in unserer Arbeitsgruppe in Dortmund gewählt.^[22] Da das Bereitstellen des flüchtigen Butadien normalerweise die Kondensation des Gases bei tiefen Temperaturen erfordert, ist es aus energetischer Sicht sinnvoll, es als Gas unter Eigendruck einzuleiten und die Reaktion als Gas-flüssig-flüssig-Reaktion durchzuführen. Um Stofftransportlimitierungen zu vermeiden, wurde die Reaktion in einem Schlaufenreaktor mit Strahlmischer durchgeführt, der ein exzellentes Mischungsverhalten gewährleistet (Abbildung 2). Für die Rückführung des Katalysators wurde

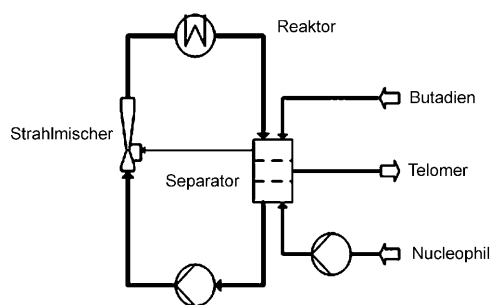


Abbildung 2. Kontinuierlich betriebener Schlaufenreaktor für die Telomerisation.

die Flüssig-flüssig-Zweiphasentechnik angewendet, d. h., das Produkt wurde kontinuierlich abgetrennt und die Katalysatorphase, die Palladium(0) und Triphenylphosphantrisulfonat (TPPTS) enthält, zurück in den Schlaufenreaktor geführt. Bei moderaten Temperaturen (60 °C) und ohne CO₂-Atmosphäre konnten auf diese Weise hohe Raum-Zeit-Ausbeuten (35 kg m⁻³ h⁻¹) bei nur geringen Katalysatorverlusten (35 ppm) erzielt werden.

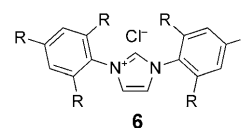
Aufgrund ihres großtechnischen Potenzials findet die Telomerisation mit Wasser auch in der Patentliteratur häufig Erwähnung. An dieser Stelle sollen zwei Patente exemplarisch aufgeführt werden: Die Celanese GmbH patentierte die Verwendung von zweizähligen Liganden wie 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl-octasulfonat (Binas), mit denen sie höhere Telomerausbeuten als mit TPPTS erzielte.^[23] Röper et al. (BASF) beschrieben die Zugabe von starken, nichtkoordinierenden Säuren wie *p*-Toluolsulfonsäure.^[24] Sie postulierten, dass das Proton dieser Säuren mit dem Allylsystem des Butadien-Palladium-Komplexes ein Kation bildet, das die Addition der Hydroxygruppe beschleunigt.

3.2. Telomerisation mit Alkoholen

3.2.1. Monoalkohole

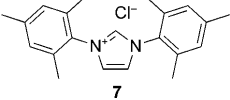
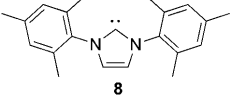
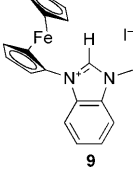
Außer der Telomerisation von Butadien mit Wasser wurde auch die Umsetzung mit Methanol intensiv untersucht. Kürzlich wurde eine industrielle Variante dieser Reaktion von der Firma Dow Chemical Company in Tarragona (Spanien) realisiert, bei der das Katalysatorsystem vermutlich eine Kombination aus Palladium mit Arylphosphanen ist und mit der sich bei 70 °C eine Ausbeute von 90 % Methoxyocta-2,7-dien erreichen lässt.^[2,25] Die Regioselektivität der Reaktion kann durch den Einsatz von in situ generierten Palladium(0)-Carben-Komplexen, die aus Imidazoliumsalzen (**6**) hergestellt werden, verbessert werden.^[26–28]

Grundsätzlich können Ausbeute, Selektivität und Turnover-Zahl (TON) durch den Einsatz von Carbenliganden erhöht werden (Tabelle 2). Dank dieser verbesserten Eigen-



schaften gegenüber klassischen Phosphanliganden sind Carbenliganden interessante Katalysatoren für industrielle Telomerisationsprozesse.^[29–31]

Tabelle 2: Vergleich von Carbenliganden mit PPh₃.^{[a], [26]}

Ligand	Y [%]	S [%]	n/iso	TON
PPh ₃	86	92	14:1	86 000
	95	98	35:1	95 000
	92	98	35:1	92 000
	8	75	99:1	8000

[a] $t = 16$ h, $T = 90^\circ\text{C}$, 0.001 Mol-% [Pd(dba)₂], Pd/Ligand = 1:2. dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone, Y = Ausbeute.

Außer der Untersuchung der Carbenliganden gab es auch zahlreiche Entwicklungen und Patentanmeldungen zu Telomerisationen von Dienen mit Methanol, die durch klassische Phosphanliganden,^[32,33] zweizählige (Chelat-)Liganden,^[34–37] Makrocyclen^[38] oder Cyclopalladatkomplexe^[39] sowie Allylverbindungen^[40] katalysiert wurden (Tabelle 3). Im Fall der Makrocyclen wurde eine Katalysatorrückführung durch destillative Produktentfernung und den Wiedereinsatz des Katalysators beschrieben, während die Rückführung bei den anderen Katalysatorsystemen nur selten untersucht wurde.

Chauvin et al. (Celanese) schlugen für die Methanoltelomerisation den Einsatz ionischer Flüssigkeiten vor, z. B. aus dem 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-Kation und dem Bis(trifluormethansulfonyl)amid-Anion ([BMMI][Tf₂N]).^[41] Sie erhielten hohe Selektivitäten bei niedrigen Katalysatorverlusten (Tabelle 4).

Die größte Triebkraft für die Weiterentwicklung dieser Reaktion ist die Produktion von 1-Octen über Telomerisation (Schema 6). Die klassischen Verfahren zur Gewinnung von 1-Octen sind die Oligomerisierung von Ethen und die Fischer-Tropsch-Synthese. Einige Unternehmen wie die Dow Chemical Company, Shell und Oxeno (Evonik) beschäftigen sich intensiv mit dem in Schema 6 abgebildeten Verfahren.^[42–44] Dow nahm bereits eine solche Telomerisationsanlage zur Produktion von 1-Octen als Comonomer für „Linear Low Density Polyethylene“ (LLDPE) in Tarragona in Betrieb.

Die niedrige Katalysatorbeladung (0.002 Mol-% bezüglich 1,3-Butadien) beim Verfahren von Dow^[25] macht eine Rückgewinnung des Katalysators unnötig, die daher nicht beschrieben wurde. Die Reaktion erfolgt wahrscheinlich mit einem Pd/PPh₃-Katalysatorsystem in einem Rohrreaktor. Zur weiteren Verbesserung der Anlageneffizienz könnte eine Katalysatorrückführung z. B. mithilfe einer Flüssig-flüssig-

Tabelle 3: Katalysatoren für die Telomerisation von Butadien mit Methanol.

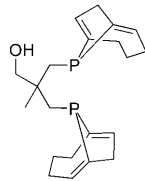
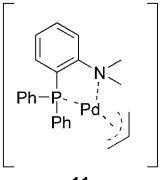
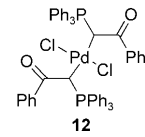
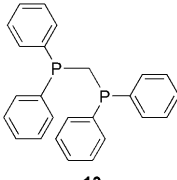
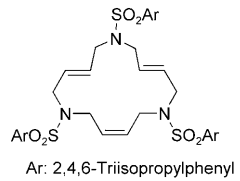
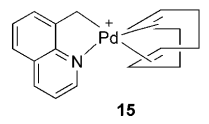
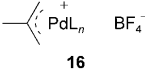
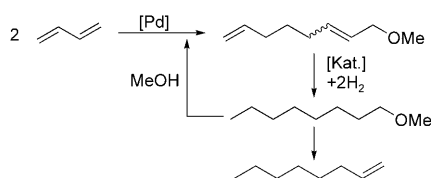
Lit.	Komplex/Ligand	T [°C]	t [h]	X _{But.} [%]	S [%]
[33]		70	0.25	90	> 95
[34]		60	3	58	96
[35]		60	5	51	81
[35]		60	4	93	95
[37]		60	1	68	88
[38]		60	6	55	21
[39]		80	20	100	20

Tabelle 4: Telomerisation von 1,3-Butadien mit Methanol in einer ionischen Flüssigkeit in Gegenwart verschiedener Phosphane.^{[a], [41]}

Phosphan	X _{But.} [%]	S _{Telo.} [%]	n/iso	Pd-Verlust [%]	TON
TPP	82	53	15:1	14	2127
TPPMS	74	70	13:1	2	1816
TPPDS	56	59	15:1	1.8	1373

[a] $T = 85^\circ\text{C}$, $t = 3$ h, 0.134 mmol Pd, $n_p/n_{Pd} = 3$, $V = 4$ mL [BMMI][Tf₂N], 185 mmol MeOH, 10 mL Heptan, 370 mmol C₄H₆. TPPDS = Triphenylphosphandisulfonat, Telo. = Telomer.

Zweiphasentechnik mit einem Pd/TPPTS-System realisiert werden. Ein solcher Prozess wurde bereits von Dehn^[22] für den kontinuierlich betriebenen Schlaufenreaktor untersucht (Abbildung 2). Es wurden eine hohe Chemoselektivität von 99 %, eine Regioselektivität für das lineare Telomer von 95 % und hohe Raum-Zeit-Ausbeuten von 105 kg m⁻³ h⁻¹ in 5 h

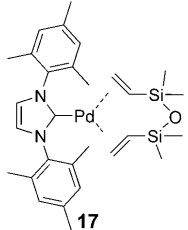


Schema 6. Produktion von 1-Octen über Telomerisation.

Reaktionszeit erreicht. Langzeitversuche (50 h) zeigten vernachlässigbare Verluste der katalytischen Aktivität durch Katalysatoraustrag in die organische Phase.

Außer Methanol können auch andere Monoalkohole mit Dienen umgesetzt werden. Tabelle 5 zeigt, dass die Reaktion dabei wesentlich vom eingesetzten Alkohol abhängt. Mit

Tabelle 5: Telomerisation von Butadien mit Alkoholen.^{[a], [28, 45]}

Alkohol	ROH/ C ₄ H ₆	Pd ^[b]	Ligand/Komplex	X _{But.} [%]	Y _{Telo.} [%]	n [%]
Methanol	3:2	0.1	PPh ₃	72	93	93
Methanol	7:5	0.1	PEt ₃	100	98	94
Ethanol	9:5	0.1	PEt ₃	86	87	97
2-Propanol	2:1	0.005		100	82	98
1-Butanol	2:1	0.001	17	100	97	98
1-Octanol	3:2	0.2	PEt ₃	83	86	96
1-Octanol	3:1	0.2	PEt ₃	98	91	97
2-Methoxyethanol	2:1	0.001	17	100	98	98
2-Methoxyethanol ^[c]	3:1	0.2	PEt ₃	99	95	96

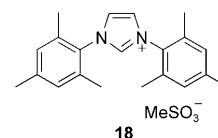
[a] T = 60 °C, t = 2 h, Vorstufe [Pd(dba)₂], in n-Hexan. n = linear. [b] Mol-% bezüglich C₄H₆. [c] Ohne Lösungsmittel.

steigender Kettenlänge erhöht sich der Anteil an gebildeten Dimeren. Dem kann durch eine Erhöhung des ROH/C₄H₆-Verhältnisses entgegengewirkt werden. Umsatz und Selektivität sinken mit steigendem P/Pd-Verhältnis, während die Selektivität durch eine Erhöhung des ROH/C₄H₆-Verhältnisses gesteigert werden kann.

Die Telomerisation von Isopren mit Methanol wurde, meist unter Verwendung eines Palladium/Phosphan-Katalysatorsystems, eingehend untersucht. Anderson, Heldt et al. optimierten die Telomerisation mit Methanol kalorimetrisch.^[46–49] Die Variation von Reaktionsparametern wie der Katalysatorkonzentration, des Katalysator/Ligand-Verhältnisses und des Phosphanliganden^[46, 47] ergab eine deutliche Tendenz der Aktivität des verwendeten Phosphans: PEt₃ > P*n*Bu₃ > PCy₃. Der sperrige Ligand PCy₃ (Cy = Cyclohexyl) ergab die niedrigsten Reaktionsgeschwindigkeiten, PEt₃ die höchsten. Die Wirkung verschiedener Lösungsmittel

wurde ebenfalls untersucht.^[49] In Dioxan, THF und Aceton nahm die Selektivität für das Schwanz-Kopf-Telomer mit steigender Methanolkonzentration zu; ein Maximum der Selektivität für das Schwanz-Kopf-Telomer wurde in Benzol, Toluol, Pentan, 2-Propanol und *tert*-Butylalkohol beobachtet. Mit sinkender Methanolkonzentration stiegen die Selektivitäten zum Schwanz-Kopf-Telomer in Ethanol, 2-Propanol, 1-Butanol und 2-Butanol. Telomere mit anderen Alkoholen außer Methanol wurden hierbei nicht beobachtet.^[49]

Beller et al. generierten in situ Carbenliganden bei der Telomerisation von Isopren mit Methanol. Hierbei wurde der Ligand 1,3-Dimesitylimidazoliummesylat (**18**) verwendet.^[12] Das Hauptprodukt war das Kopf-Kopf-Telomer mit Selektivitäten von 70–80%. Oligomere des Isoprens wurden ebenfalls mit Ausbeuten für Dimere bis ca. 10% und Trimere bis ca. 15% erhalten.^[12] Es wurden noch weitere Carbenliganden synthetisiert und bei der selektiven Isoprendimerisierung eingesetzt. Nunes et al. untersuchten Pd(OAc)₂/Carben-Katalysatorsysteme und erzielten ebenfalls sehr hohe Selektivitäten für die Kopf-Schwanz-Telomere.^[50] Die Verwendung von Carben- anstatt Phosphanliganden führte jedoch zu einer stärkeren Oligomerisation des Isoprens. In diesen Arbeiten wurden neue Sesquiterpene und Methoxygruppen enthaltende Sesquiterpene hergestellt.^[50]



Behr et al. untersuchten die palladiumkatalysierte Telomerisation von Isopren mit Methanol, wobei sie mehrere Konzepte für die Rückführung des Katalysators entwickelten.^[51] In einem Lösungsmittelsystem aus Methanol und Isopren wurden in 24 h Telomerausbeuten von bis zu 43% erhalten. Die Produkte wurden anschließend mit 1-Dodecan extrahiert, und der Katalysator wurde mit der Methanolphase zurückgeführt (Abbildung 3).

In dem thermomorphen Lösungsmittelsystem Isopren/Methanol/Wasser wurden unter Verwendung eines Palladium/Trinatriumtriphenylphosphantrisulfonat (Na-TPPTS)-Katalysators höhere Ausbeuten von 50–75% erzielt. Bei der Reaktionstemperatur von 60 °C ist der Reaktionsansatz einphasig und wird bei Abkühlung auf Raumtemperatur zwei-

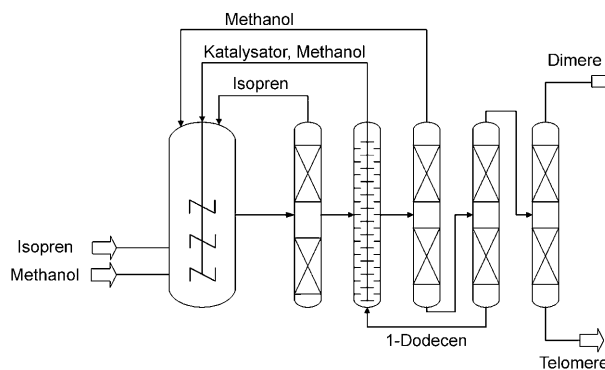
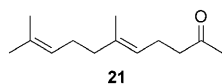
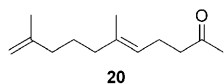
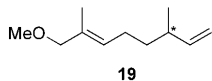


Abbildung 3. Prozesskonzept für die einphasige Methanol/Isopren-Telomerisation.

phasig. Die wässrige Katalysatorphase wird nach Abkühlung der Reaktionsmischung zurückgeführt.^[51]

Dani et al. untersuchten die enantioselective Telomerisation von Isopren mit Methanol und erhielten dabei das chirale Schwanz-Kopf-Telomer **19**.^[52] Verschiedene chirale Liganden wurden unter Verwendung von neutralen und kationischen Palladiumkomplexen getestet; die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse waren allerdings mit ca. 10% sehr gering.

Die Telomerisation von Alkylacetylacetonaten mit Isopren wurde von Keim et al. patentiert.^[53] Verschiedene Mischungen von protischen und aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Phenol und Alkylphenolen wurden untersucht. Als Katalysatorsystem fand Palladiumacetat zusammen mit Phosphanliganden unter Zugabe einer protischen Komponente Verwendung; diese ist entweder eines der beschriebenen protischen Lösungsmittel oder ein Alkyl- oder Arylamin. Das gewünschte Produkt ist das Kopf-Schwanz-Telomer 6,10-Dimethylundeca-5,10-dien-2-on (**20**), da es strukturell eng mit α -Geranylaceton (**21**) verwandt ist.^[53]



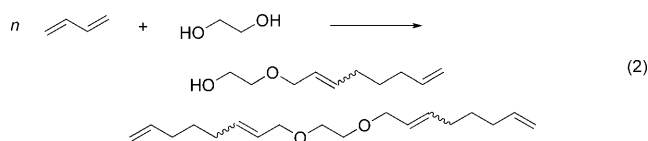
3.2.2. Polyole

Die Telomerisation mit Polyolen führt zu Produkten mit einer unterschiedlichen Zahl an Etherfunktionen. Ein Beispiel ist die Umsetzung von Butadien mit Ethylenglycol, die zu Mono- und Ditelomeren führt [Gl. (2)] und intensiv im Labor- und Technikumsmaßstab untersucht wurde.^[54-57] Die Reaktion wurde mit einem Pd/TPP- oder Pd/TPPTS-Katalysatorsystem einphasig bzw. zweiphasig in einem wässrigen System durchgeführt (Tabelle 6). Außer der Reaktion in wässrigen Zweiphasensystemen mit klassischen organischen Lösungsmitteln ist auch eine Reaktion in ionischen Flüssigkeiten möglich.^[41]

Tabelle 6: Vergleich der ein- und zweiphasigen Telomerisation von Butadien mit Ethylenglycol.^{[a], [58]}

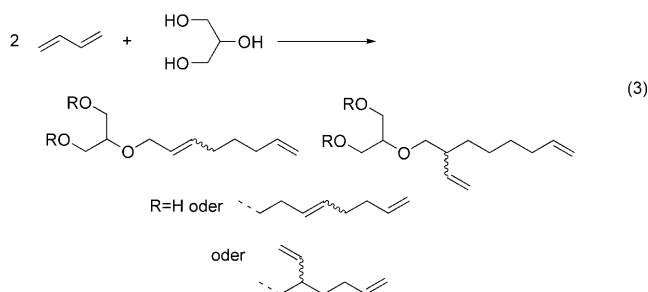
Reaktionstyp	<i>t</i> [h]	Pd/P	<i>Y</i> _{Mono.} [%]	<i>Y</i> _{Di.} [%]	TON
einphasig ^[b]	2	4	53	18	1204
zweiphasig ^[c]	4	5	74	< 0.5	1249

[a] Bezüglich Ethylenglycol (EG), $n_{\text{But.}}/n_{\text{EG}} = 2.5$, 0.06 Mol-% Pd, $T = 80^\circ\text{C}$. Mono. = Monotelomer, Di. = Ditelomer. [b] 800 min^{-1} . [c] 1000 min^{-1} .



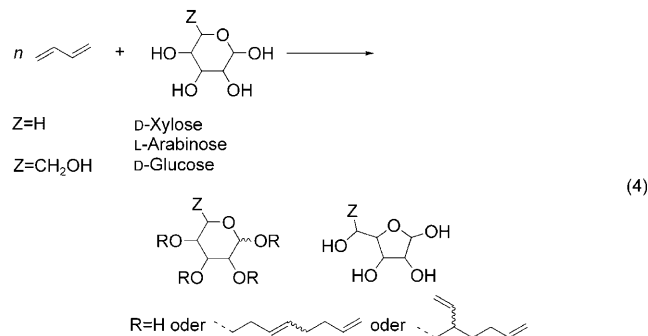
Aufgrund von Stofftransportlimitierung müssen Rührerdrehzahl und Reaktionszeit im zweiphasigen System höher bzw. länger sein als im einphasigen, um eine vergleichbare TON zu erhalten. Ein großer Vorteil liegt in der deutlich gesteigerten Selektivität für den Monoether, der wegen seiner Amphiphilie ein wichtiges Produkt ist. Der Monoether ist in der wässrigen Phase nahezu unlöslich und steht somit nicht für eine Weiterreaktion zum Diether zur Verfügung.

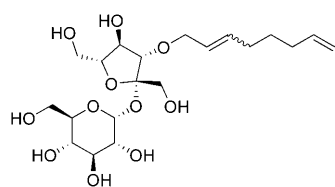
Zwar fällt die Reaktivität der Polyole mit steigender Kettenlänge, was am Beispiel von Propandiol oder Butandiol gezeigt werden kann, Glycerin ist allerdings ein ausreichend reaktives Nucleophil [Gl. (3)]. Es fällt bei der Biodieselherstellung als Kuppelprodukt an und ist deshalb ein äußerst günstiges Ausgangsmaterial.^[59] In einem zweiphasigen System ist die Selektivität für die Monotelomere wie beim Ethylenglycol größer als 90%, weshalb ein kontinuierliches Verfahren im Miniplant-Maßstab realisiert wurde.^[60,61] Glycerin wird dabei kontinuierlich mit einer Selektivität von mehr als 90% zu den Monotelomeren umgesetzt.



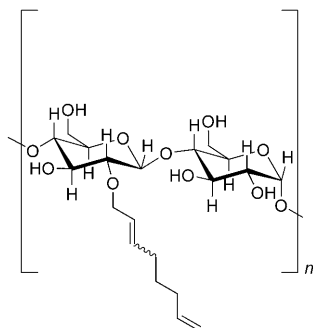
Außer TPP oder TPPTS wurden noch weitere Katalysatoren für die Telomerisation mit Glycerin eingesetzt. Ein Beispiel ist Tris(2-methoxyphenyl)phosphan, das bei der einphasigen Telomerisation von Butadien mit Rohglycerin verwendet wurde und eine Gesamttelomerausbeute von 73% in 1.5 h lieferte.^[62] Da der Stofftransport hier allerdings nicht limitiert ist, resultiert ein hoher Anteil an Tritelomerprodukt ($S = 56\%$). Trotz dieses Nachteils ist der Katalysator jedoch vielversprechend, da er die Umsetzung mit Rohglycerin ermöglicht.

Im Zuge der verstärkten Nutzung nachwachsender Rohstoffe in den letzten 25 Jahren wurden auch Zucker als Nucleophile für die Telomerisation untersucht [Gl. (4)].





22



23

Tabelle 7: Telomerisation von Butadien mit Aldosen.^{[a], [63, 66]}

Nr.	Aldose	t [min]	n _{But.} /n _{Ald.}	X _{Ald.} [%]	S [%]			N
					Mono.	Di.	Tri.	
1	D-Xylose	15	6	93	78	19	3	1.3
2	D-Xylose	60	6	97	68	29	3	1.3
3	D-Xylose	60	12	98	44	48	8	1.6
4	L-Arabinose	15	6	98	67	31	2	1.4
5	L-Arabinose ^[b]	45	15	96	35	53	12	–
6	D-Glucose	15	6	97	62	35	3	1.4

[a] T = 75 °C, 0.7 Mol-% Pd bezüglich des Zuckers, Ligand PPH₃, P/Pd = 2:1, in DMF. Ald. = Aldose.
 [b] T = 80 °C 0.7 Mol-% Pd bezüglich des Zuckers, Ligand TPPTS, P/Pd = 3:1, in H₂O/NEt₃.

Tabelle 8: Telomerisation von Butadien mit Saccharose in einem Zweiphasensystem.^{[a], [69]}

Lösungsmittel	t [min]	X _{Zucker} [%]	S [%]				N
			Mono.	Di.	Tri.	Tetra.	
H ₂ O	300	65	36	48	16	0	1.8
NaOH (aq)	23	85	43	45	9	0	1.6
NaOH/iPrOH (10:2 v/v)	30	73	66	32	2	0	1.4
NaOH/iPrOH (1:2 v/v)	45	98	14	41	38	7	2.2

[a] T = 80 °C, P/Pd = 3:1, c_{NaOH} = 1 mol L⁻¹.

Besonders Aldosen wie Xylose, Arabinose und Glucose wurden in ein-^[63–65] und zweiphasigen Reaktionen^[66] eingesetzt, und auch funktionalisierte Zucker wie *O*-benzilyerte Aldosen^[67] können verwendet werden. Darüber hinaus wurden höhere Zucker wie Saccharose^[68–70] oder sogar polymere Kohlenhydrate wie Stärke^[71] in Telomerisationen zu Dienylethern (**22** bzw. **23**) umgesetzt.

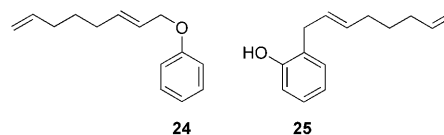
Wegen der großen Zahl an funktionellen Gruppen ist die Selektivitätskontrolle beim Einsatz von Zuckern bei der Telomerisation besonders wichtig. Wie in Tabelle 7 gezeigt, sind die erhaltenen Produktlösungen immer Mischungen aus Mono- und Diethern sowie höheren Ethern. Der Substitutionsgrad *N* ist als die durchschnittliche Zahl an Dienylketten pro Zuckereinheit definiert. Mit zunehmendem Butadien/Zucker-Verhältnis und erhöhter Reaktionszeit werden verstärkt höher substituierte Produkte erhalten (Nr. 1–3 in Tabelle 7). Darüber hinaus hat die Wahl des Zuckers einen Einfluss auf die Selektivität (Nr. 1, 4 und 6 in Tabelle 7). Die Reaktion kann ebenfalls in Wasser durchgeführt werden (Nr. 5 in Tabelle 7). Rezyklierungsversuche haben allerdings gezeigt, dass die Katalysatoraktivität bereits beim zweiten Einsatz abfällt.^[66] Außer den erwähnten Monosacchariden wurde auch Saccharose in einem wässrigen Zweiphasensystem eingesetzt. Wie Tabelle 8 zeigt, haben Art und Menge des Lösungsmittels sowie die Reaktionszeit die größten Einflüsse auf die Selektivität.

Die Umsetzung von Stärke (80% Amylase, 20% Amylopectin) war unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls erfolgreich.^[71] Die Reaktionstemperatur musste jedoch herabgesetzt werden (50 °C), um Gelbildung und Katalysatorzersetzung zu verhindern. Die Bedeutung der Polyole für die Telomerisation zeigt sich anhand zahlreicher Patentanmeldungen zur Herstellung von Telomeren. Sie können als Vorstufen für die Synthese von Tensiden,^[72–76] Entschäumern^[77] oder Reaktivverdünnern^[78, 79] eingesetzt werden. In manchen Fällen ist es nicht einmal notwendig, die Ausgangsmaterialien

oder die Produktlösungen zu reinigen, sodass die gewonnenen Produktgemische z. B. direkt als Tensid eingesetzt werden können. Ein Beispiel ist der Einsatz eines Gemischs aus Weizenkleie und Stroh als Rohstoff für die Telomerisation. Die enthaltenen Pentosen reagieren mit Butadien unter Bildung von Octadienylethern. Die entstehende Produktlösung wirkt bereits ohne weitere Modifikationen oberflächenaktiv.^[80] Außer Butadien sind noch weitere Diene wie Isopren und Piperylen als Nucleophile bei der Telomerisation mit Polyolen patentiert worden, aber bisher gibt es hierzu keine konkreten Anwendungen.^[81–84]

3.2.3. Phenole

Obwohl Phenol eines der ersten bei der Telomerisation eingesetzten Nucleophile war,^[85] wurde seine Reaktion lange Zeit nicht ausführlich untersucht. Ein möglicher Grund ist die geringe Selektivität, da die Telomere, die Phenoxyoctadiene (z. B. **24**), stets gemeinsam mit *o*- und *p*-Octadienylphenolen (z. B. **25**) auftreten.



24

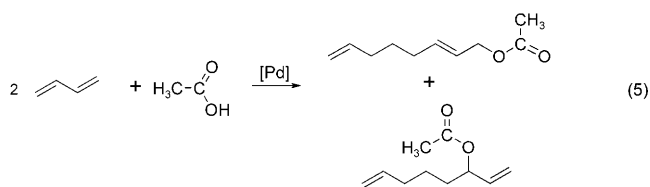
25

Henkel patentierte 1992 ein Verfahren zur Herstellung von sulfonierten Octadienylarylethern.^[72] Der erste Schritt dabei ist die Telomerisation von Butadien mit Phenol, die von Palladiumacetylacetonat und Triphenylphosphan katalysiert wird. Weitere Telomerisationen mit Phenolen wurden von Beller et al. durchgeführt. Bei diesen Butadien-telomerisationen mit verschiedenen Naphtholen und substituierten Phenolen wurde vor allem die Bildung von *C*-allylierten

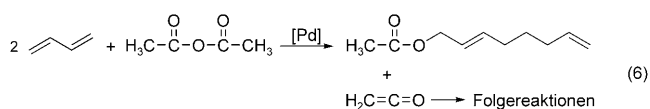
Phenolen untersucht.^[86] Darüber hinaus beschrieb Vollmüller Telomerisationen mit *o*-Halogenphenolderivaten wie *o*-Chlorphenol oder *o*-Bromphenol.^[87] Dabei zeigte Chlorphenol eine bedeutend höhere Aktivität als Bromphenol, das darüber hinaus lediglich bei Temperaturen unterhalb von 0 °C telomerisiert werden konnte. Beckmann und Behr untersuchten die Telomerisation von Butadien mit Phenol in einem halbkontinuierlichen Verfahren,^[88] wobei sie ein wässriges Pd/TPPTS-System wählten. Alle Telomerisationen wiesen zusätzlich zum Telomer signifikante Mengen der Nebenprodukte Octadienylphenol, 1:1-Addukte und Dimere auf. Die Selektivität kann jedoch durch den Zusatz verschiedener Basen wie Natriumphenolat und Triethylamin gesteuert werden.

3.3. Telomerisation mit Säuren

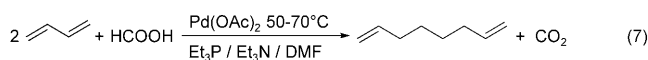
Obwohl Carbonsäuren, besonders Essigsäure, bekannte Nucleophile sind, wurden die jeweiligen Telomerisationen seit den grundlegenden Arbeiten von Walker et al.^[89] sowie Rose und Lepper^[90] nur wenig erforscht. Die Telomerisation von Butadien mit Essigsäure liefert Acetoxyoctadien [Gl. (5)], das als Ausgangssubstanz zur Synthese verschiedener Natur- und Aromastoffe verwendet werden kann. Shell erwähnte in mehreren Patenten die Telomerisation von Butadien mit Essigsäure als ersten Schritt der Herstellung von 1-Octen.^[91] Als nachfolgende Schritte wurden Hydrierung und Pyrolyse angegeben. Des Weiteren meldete Shell ein Patent über den Einsatz von Platinkatalysatoren bei der Reaktion von Butadien mit Essigsäure an.^[92]



Darüber hinaus wurde kürzlich die Telomerisation von Butadien mit Essigsäure als Gas-flüssig-Reaktion unter Verwendung von Pd/PPh₃ als Katalysatorsystem durchgeführt.^[93] Bei halbkontinuierlichen Versuchen ist Essigsäure nur unter Verwendung eines Lösungsmittels wie 1,4-Dioxan aktiv. Bei geringeren Essigsäureanteilen im Reaktionsansatz werden höhere Telomerausbeuten erzielt. Acetoxyoctadien bildet sich ebenfalls bei der Umsetzung von Butadien mit Essigsäureanhydrid [Gl. (6)]. Diese zum ersten Mal erwähnte Telomerisation mit einem Anhydrid, das kein aktives Wasserstoffatom enthält, wird durch die Bildung von Acetatverbrückten Bispalladiumkomplexen ermöglicht (siehe Keim-Mechanismus; Abschnitt 2.1), die eine Spaltung des



Acetanhydrids bewirken. Ein Acetylkation spaltet sich ab, deprotoniert zum Keten und liefert auf diese Weise der Telomerisation den benötigten Wasserstoff.^[94] Bei der Telomerisation von Butadien mit Ameisensäure^[95] wird unter Abspaltung von Kohlendioxid selektiv 1,7-Octadien (96 %) gebildet [Gl. (7)]. In letzter Zeit fand diese Reaktion vermehrt Interesse, da 1,7-Octadien ein potenzieller Ausgangsstoff für die Herstellung von 1-Octen ist (Evonik^[96]).



4. Telomerisation mit Aminen

4.1. Telomerisation von 1,3-Butadien mit Aminen

Primäre und sekundäre Amine gelten seit langem als besonders gut für die Telomerisation geeignete Nucleophile.^[2] In früheren Arbeiten verschiedener Forschergruppen^[89,97-100] wurden folgende Trends beobachtet:

- Die Aktivität der Amine steigt mit ihrer Basizität.
- Sekundäre Amine sind nucleophiler als primäre. Es ist daher immer problematisch, aus primären Aminen selektiv sekundäre Amine zu bilden, ohne dabei auch tertiäre Amine zu erhalten. Ammoniak ist weniger aktiv als primäre Amine.
- Die Reaktivität aromatischer Amine wird entscheidend durch ihre Substituenten bestimmt.
- Die Telomerisation mit sekundären Aminen, die längere Seitenketten enthalten, ist sterisch gehindert.
- Die katalytische Aktivität der Metalle steigt in der Reihenfolge: Ni < Pt < Pd.

Seitdem wurde intensiv an der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme geforscht. Kaneda et al. berichteten über den Einsatz von polymergebundenen Palladium(0)-Komplexen bei der Telomerisation von Butadien mit sekundären und primären Aminen. Unter allen eingesetzten Aminen zeigte Morpholin die höchste Aktivität.^[101]

Chernyshev et al. beschrieben eine effiziente Telomerisation von Butadien mit Diethylamin, die von einem [Pd(acac)₂]/BF₃·OEt₂-System (acac = Acetylacetonat) katalysiert wird. Es wird angenommen, dass das Palladium(II) mit dem Diethylamin und dem Bortrifluorid reagiert und so den Komplex [(acac)Pd(Et₂NH)₂]BF₄ bildet, der sehr aktiv bei der Telomerisation mit sekundären Aminen ist.^[102] Nolan et al. berichteten über Telomerisationen von Morpholin und anderen sekundären Aminen, wobei sie Palladium(II) und kationische N-heterocyclische Carbene (NHCs) als Liganden einsetzten. Bei diesen Versuchen konnten hohe Telomerausbeuten erzielt werden, ohne dass während des Katalysezyklus ein Katalysatorausfall zu verzeichnen war.^[103]

Eine der neuesten Veröffentlichungen über Telomerisationen mit Aminen stammt von Beller et al.^[104] Als Modellreaktion diente ihnen die Butadien-telomerisation mit Piperidin, die ebenfalls von NHC-Palladium-Komplexen katalysiert wurde. Durch den Einsatz sehr geringer Katalysatorkonzentrationen konnten sehr hohe TONs erreicht werden.

Überraschenderweise liefen diese Reaktionen in Methanol ab, ohne dass sich Spuren des Methanoltelomers Methoxyoctadien (siehe Abschnitt 3.2.1) bildeten. Butadien-telomerisationen wurden außerdem mit sekundären Aminen wie Pyrrolidin oder Dibenzylamin sowie mit primären Aminen wie Adamantylamin durchgeführt, wobei NHC-Liganden stets hohe Selektivitäten gewährleisteten. Moberg et al. untersuchten den stereochemischen Verlauf der Telomerisation von Butadien mit Diethylamin. Sie verwendeten dabei ein Katalysatorsystem, das aus Palladiumacetat, Triphenylphosphan und Triethylaluminium bestand, und erzielten außergewöhnlich hohe *E/Z*-Verhältnisse bei größeren Mengen an Triethylaluminium. Die Autoren berichteten, dass bei einem Pd/P/Al-Verhältnis von 1:1:2 ausschließlich (*E*)-*N,N*-Diethyl-2,7-octadienylamin gebildet wurde.^[105]

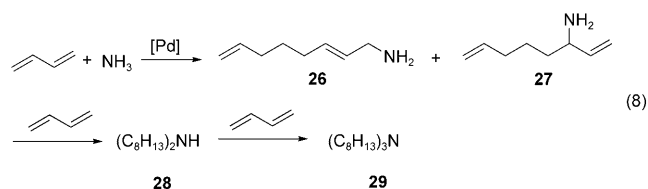
Die Reaktion von Butadien mit Ammoniak [Gl. (8)] wurde ausführlich von Drießen-Hölscher et al. untersucht.^[106–109] Um Folgereaktionen zu den sekundären und tertiären Aminen zu vermeiden, wurde diese Reaktion zweiphasig mit einem Palladium/TPPTS-Katalysator ausgeführt, der in der wässrigen Phase verbleibt. Dadurch konnte die Selektivität bezüglich primärer und sekundärer Amine deutlich erhöht werden, wie in Tabelle 9 zu sehen ist. Die

Tabelle 9: Vergleich zwischen ein- und zweiphasiger Reaktion.^[106]

	S [%]		
	26 + 27	28	29
einphasig ^[a]	2	4	61
zweiphasig ^[b]	32	26	2

[a] $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $n_{\text{But.}}/n_{\text{Amm.}} = 10$, $n_{\text{But.}}/n_{\text{Pd}} = 1000$, 20 mL $t\text{BuOH}$, $n_{\text{Pd}}/n_{\text{PPh}_3} = 1:3.4$. Amm. = Ammoniak. [b] $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $n_{\text{But.}}/n_{\text{Amm.}} = 10$, $n_{\text{But.}}/n_{\text{Pd}} = 1000$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2:1$, $n_{\text{Pd}}/n_{\text{TPPTS}} = 0.25$.

zweiphasige Telomerisation von Butadien mit Diethylamin wurde auch in ionischen Flüssigkeiten wie [BMI][BF₄] untersucht. Hauptsächlich wurde bei der Optimierung das P/Pd-Verhältnis des polaren Katalysatorsystems mit TPPMS und TPPTS betrachtet.^[110] In Untersuchungen zur Katalysatorrückführung wurde nach vier Durchläufen und gleich bleibend hoher Telomeraselektivität ein Umsatz von 65 % erreicht.

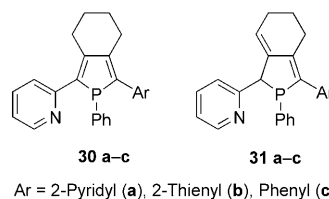


Die Telomerisation von Butadien mit Diethylamin wurde auch als Gas-flüssig-flüssig-Reaktion durchgeführt,^[111] wobei ein wässriges Pd/TPPTS-Katalysatorsystem verwendet wurde. In halbkontinuierlichen Versuchen konnten sehr hohe Selektivitäten zum Telomer (99 %) und hohe Raum-Zeit-Ausbeuten ($112\text{ kg m}^{-3}\text{ h}^{-1}$) erzielt werden. Das Katalysator-

system blieb dabei aktiv und konnte einfach zurückgeführt werden, wobei es lediglich zu einem geringen Palladiumaus-trag über die organische Phase kam.

4.2. Telomerisation von Isopren mit Aminen

Die Telomerisation von Isopren mit primären oder sekundären Aminen ist von großem Interesse wegen der strukturellen Ähnlichkeit der Telomere, besonders der Kopf-Schwanz-Telomere, mit natürlichen Terpenen. Als primäres Amin wird meist Anilin eingesetzt, während als sekundäre Amine Diethylamin sowie Morpholin Verwendung finden. Leca und Réau beschrieben P/N-Liganden (**30**, **31**) für die palladiumkatalysierte Isoprentelomerisation mit Diethylamin.^[112] Sie schlugen eine während der Reaktion ablaufende Isomerisierung der Phosphole **30 a–c** zu den Phospholenen **31 a–c** vor. Daher wurden beide Komplexe synthetisiert und eingesetzt. Der Befund, dass die Telomerausbeuten beider Experimente ähnlich waren (ca. 45 %), bestätigte, dass in der Tat beide Isomerenkomplexe auftreten. Ebenfalls wurde ein deutlicher Einfluss der Palladiumvorstufe sowie zugegebener Säuren beobachtet. Die Selektivität verschiebt sich bei Einsatz von Palladiumchlorid zu den Schwanz-Kopf-Telomeren und bei Einsatz kationischer Palladiumkomplexe zu den Schwanz-Schwanz-Telomeren.



Maddock und Finn beobachteten bei der Untersuchung der Telomerisation mit Diethylamin und mit Morpholin^[113] signifikante Einflüsse des Palladiumpräkatalysators und des Phosphanliganden (Tabelle 10). Triaryl- und Trialkylphosphane begünstigen die Bildung der Schwanz-Kopf-Telomere. Diese Produktbildung wurde ebenfalls bei Verwendung von [Pd(C₃H₅)(cod)]BF₄ statt PdCl₂ beobachtet. Die Selektivität ändert sich jedoch drastisch bei Einsatz von Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphan (P[Ph(OMe)₃]₃) in Kombination mit [Pd(C₃H₅)(cod)]BF₄: Eine deutliche Begünstigung der

Tabelle 10: Telomerisation von Isopren mit Diethylamin in Gegenwart verschiedener Phosphanliganden.^{[a], [113]}

Ligand	Präkatalysator	Y [%]			
		1 ^[b]	2 ^[b]	3 ^[b]	4 ^[b]
PPh ₃	PdCl ₂	21	48	13	18
P(OEt) ₃	PdCl ₂	27	47	21	5
PCy ₃	[Pd(C ₃ H ₅)(cod)]BF ₄	29	57	5	10
P[Ph(OMe) ₃] ₃	[Pd(C ₃ H ₅)(cod)]BF ₄	0	15	1	84

[a] $T = \text{RT}$, $t = 40\text{ h}$, 0.5 Mol-% Pd bezogen auf Isopren, $n_{\text{Pd}}/n_{\text{P}} = 1$. [b] Siehe Schema 3.

Kopf-Kopf-Telomere ist zu beobachten, die durch den großen Bisswinkel des Liganden von 184° erklärbar ist.^[113]

Petrushkina et al. untersuchten die Telomerisation von Isopren mit Anilin. Dabei wurden die unterschiedlichen Einflüsse der Katalysatorsysteme $[\text{Pd}(\text{acac})_2]/\text{PPh}_3$ und $[\text{Pd}(\text{acac})_2]/\text{PPh}_3/\text{TFA}$ (TFA = Trifluoressigsäure) in Methanol und Acetonitril studiert.^[114] Mit $[\text{Pd}(\text{acac})_2]/\text{PPh}_3$ in Methanol wurde nur Telomerbildung beobachtet, während in Acetonitril 1:1-Addukte in Ausbeuten von bis zu 79 % gebildet werden. Die Zugabe von TFA in Methanol ergab fast ausschließlich eine Bildung von 1:1-Addukten. In Acetonitril wurden unter diesen Bedingungen auch Telomere gebildet.^[114] In nachfolgenden Untersuchungen wurde gezeigt, dass der verwendete Ligand, die Zugabe von TFA sowie ihr Verhältnis einen großen Einfluss auf die Telomerisation mit Anilin haben.^[115] Tabelle 11 zeigt einige ausgewählte Ergebnisse bei Verwendung des Liganden $\text{P}(\text{OEt})_3$. Höhere Mengen an TFA erhöhen die 1:1-Adduktbildung drastisch, und es werden keine Telomere gebildet. Bei einer Absenkung des Präkatalysator/Ligand-Verhältnisses verschiebt sich die Selektivität hin zu den Telomeren.

Tabelle 11: Telomerisation von Isopren mit Anilin bei verschiedenen Katalysatorzusammensetzungen.^[a]

$[\text{Pd}(\text{acac})_2]/$ $\text{P}(\text{OEt})_3/\text{TFA}^{[b]}$	Dimere	S [%] 1:1-Addukte	Telomere
1:4:10	8	91	0
1:4:4	0	100	0
1:2:4	6	71	23
1:1:4	9	54	37

[a] $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 32$ h, Acetonitril, $n_{\text{Pd}} = 0.375$ mmol, $n_{\text{Anilin}}/n_{\text{Iso.}} = 2$. Iso. = Isopren. [b] Molares Verhältnis der Katalysatorkomponenten.

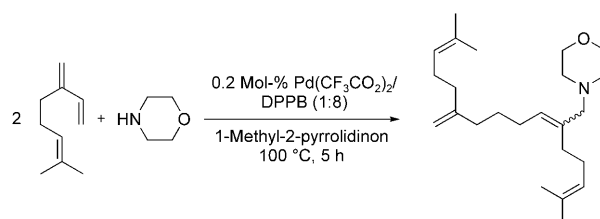
In unserer Arbeitsgruppe beobachtete Reyer die Telomerisation von Isopren mit Piperazin in wässrigen Zweiphasensystemen mit einem $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]/\text{Na-TPPTS}$ -Katalysatorsystem (cod = 1,5-Cyclooctadien). Das Katalysatorsystem erwies sich als sehr empfindlich in Bezug auf das Katalysator/Ligand-Verhältnis. Verhältnisse über 1:2 ergaben nur 1:1-Addukte, während Verhältnisse unter 1:2 zu Telomerausbeuten bis zu 40 % mit hohen Selektivitäten zu den Schwanz-Kopf-Produkten führten.^[116]

Behr et al. beschrieben kürzlich die Bildung eines Schwanz-Schwanz-Telomers von Myrcen mit Morpholin in Gegenwart von 0.2 Mol-% $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2/\text{Bis}(\text{diphenylphosphanyl})\text{butan}$ (DPPB) (1:8) in einer Ausbeute von 23 % und mit einer Selektivität von 88 % (Schema 7).^[117] Dies war der erste Bericht über die Telomerisation dieses Triens.

5. Telomerisation mit Kohlenstoffoxiden

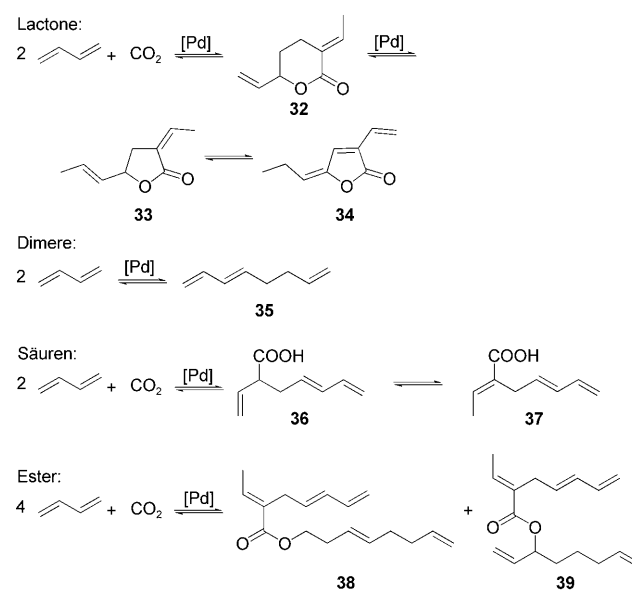
5.1. Telomerisation von 1,3-Butadien mit CO_2

Die ersten Untersuchungen zur Umsetzung von 1,3-Butadien mit CO_2 wurden in den Arbeitsgruppen von Inoue^[118] und Musco^[119] durchgeführt. Sie synthetisierten Lactone (**32**–



Schema 7. Telomerisation von Myrcen mit Morpholin.

34), 1,3,7-Octatrien (**35**), Carbonsäuren (**36**, **37**) und Ester (**38**, **39**) in kleinen Mengen. In den folgenden Jahren untersuchten Braunstein et al.^[120,121] und Behr et al.^[9,122,123] die Telomerisation zum δ -Lacton **32** im Detail (Schema 8).



Schema 8. Produkte der Telomerisation von Butadien mit CO_2 .

Dinjus et al.^[124] berichteten über die Telomerisation von Butadien in überkritischem CO_2 , wobei Nitril-modifizierte Phosphanliganden zum Einsatz kamen, die in situ mit Palladium(0) den aktiven Katalysator bildeten. Bei Reaktionszeiten von 20 h und Temperaturen von 60 – 80°C wurden Butadienumsätze von 70–90 % mit δ -Lactonselektivitäten bis zu 47 % erreicht. Holzhey et al.^[125–127] beschrieben den Einsatz von immobilisierten polymergebundenen Phosphanen und einer Palladiumspezies für eine verbesserte Katalysatorrezyklierung. Nach 18 h wurden maximal 48 % Umsatz und 11 % Ausbeute an δ -Lacton bei Temperaturen von 70 – 80°C erreicht. Bei der Rezyklierung des Katalysators fiel der Umsatz auf 12 %.

Katalysator-Screening^[123,128–132] ergab, dass nur Palladiumkatalysatoren wie $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ zu signifikanten Ausbeuten an δ -Lacton führen. Beim Einsatz von Tricyclohexylphosphan (PCy_3) als Ligand konnten Selektivitäten bis zu 95 % für das δ -Lacton in 15 h Reaktionszeit erreicht werden. Auf der Grundlage dieser Laborergebnisse mit dem System $[\text{Pd}(\text{acac})_2]/\text{PCy}_3$ wurde von Heite und Behr^[133,134] ein kontinuierlicher Prozess unter Verwendung einer Extraktions-

einheit zur Katalysatorrückgewinnung entwickelt. Allerdings führte das Extraktionsmittel 1,2,4-Butantriol im kontinuierlichen Prozess zur Desaktivierung des Katalysators. Ebberts und Behr^[135] nutzten anstelle der Extraktion eine zweifache thermische Produktabtrennung (Abbildung 4). Der Katalysator konnte zusammen mit Spuren des flüssigen Produktes zurückgeführt; so wurde eine Ausbeute an δ -Lacton von 20 % erreicht.

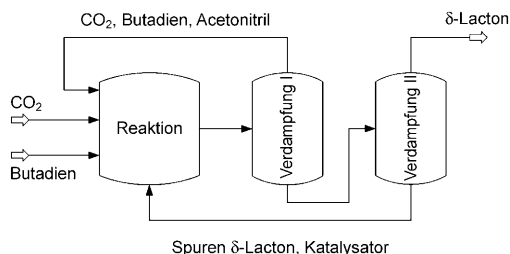


Abbildung 4. Prozess zur Telomerisation von Butadien mit CO₂.

Bahke^[136] untersuchte Reaktionen in Gegenwart des Liganden PPh₃ und demonstrierte dessen großes Potenzial bei der Telomerisation mit CO₂. Wie Tabelle 12 zeigt, konnten

Tabelle 12: Einfluss der Liganden PCy₃ und PPh₃ (T=80 °C).

[Pd(acac) ₂] [mmol]	Ligand (mmol)	t [h]	X _{But.} [%]	Y(32) [%]	S(32) [%]
0.4	PCy ₃ (1.2)	15	21	17	81
0.4	PPh ₃ (1.2)	15	95	23	24
0.4	PPh ₃ (0.8)	6	51	36	71
0.05	PPh ₃ (0.15)	6	24	19	77

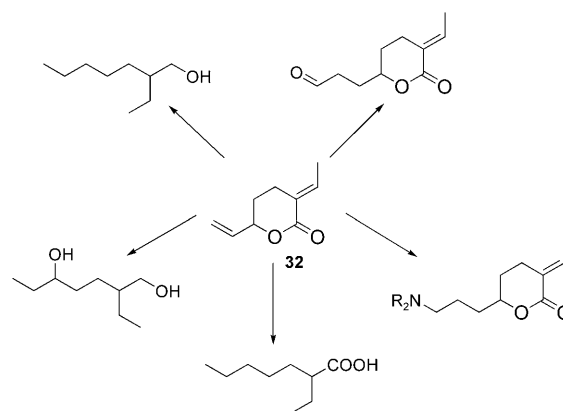
mit PPh₃ bessere Ausbeuten an δ -Lacton als mit PCy₃ unter denselben Reaktionsbedingungen erreicht werden, bei allerdings deutlich niedrigeren Selektivitäten. Bei verkürzter Reaktionszeit konnte die Ausbeute an δ -Lacton bei einer Selektivität von 71 % gegenüber PCy₃ verdoppelt werden. Die Ausbeuten an Dimer 35 waren relativ gering (2–3 %). Weitere Untersuchungen befassten sich mit der Optimierung des Katalysatorsystems [Pd(acac)₂]/PPh₃.^[136] Als besonders wichtiger Parameter zur Erhöhung der Produktausbeute wurde hier das molare Butadien/CO₂-Verhältnis ermittelt. Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen wurden zum kontinuierlichen Betrieb einer Miniplant über 70 h verwertet,^[137] in der ein kontinuierlicher Produktstrom von 8 g h⁻¹ bei einer Gesamtausbeute von 30 % und einer Selektivität von 80 % erhalten wurde, ohne dass sich dabei Schwesieder (36–39) anreicherten. Insgesamt wurden neun Umläufe in 60 h erzielt, wobei keine Desaktivierung des Katalysators zu beobachten war.

Der Einsatz der cyclischen Carbonate Ethylen-, Propylen- und Butylencarbonat als alternative Lösungsmittel führte zu δ -Lacton-Ausbeuten von bis zu 45 % mit einer Selektivität von 88 %.^[136] Die Reaktionszeit konnte gegenüber der Reaktion in Acetonitril von sechs auf vier Stunden verringert werden (Tabelle 13).^[138] Einige der zahlreichen Derivate des δ -Lactons sind in Schema 9 abgebildet.

Tabelle 13: Vergleich zwischen Acetonitril und cyclischen Carbonaten als Lösungsmittel.^[a]

Lösungsmittel	X _{But.} [%]	Y(32) [%]	S(32) [%]
Acetonitril	73	28	38
Ethylencarbonat	52	45	88
Propylencarbonat	69	44	64
Butylencarbonat	88	33	37

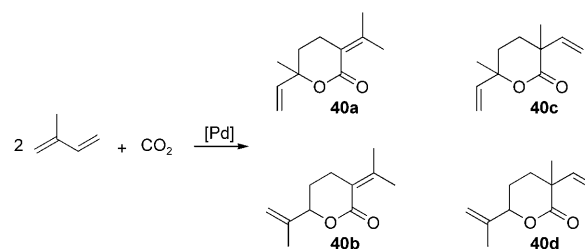
[a] [Pd(acac)₂]/PPh₃, 4 h, 80 °C.



Schema 9. Folgeprodukte des δ -Lactons 32.

5.2. Telomerisation von Isopren mit CO₂

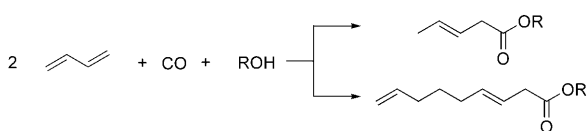
Dinjus und Leitner^[128] untersuchten die Telomerisation von Isopren mit CO₂, wobei im Unterschied zur entsprechenden Reaktion von Butadien nur geringe Umsätze erreicht werden konnten. In 20 h Reaktionszeit wurde bei 90 °C mit einem Katalysatorsystem aus [Pd(acac)₂]/Dicyclohexylphosphanylbutan eine Gesamtausbeute der Isomere 40a–d von 1 % erreicht (Schema 10).



Schema 10. Produkte der Telomerisation von Isopren mit CO₂.

5.3. Carboxytelomerisation

Eine Telomerisation kann auch unter zusätzlicher Insertion von Kohlenmonoxid erfolgen. Diese so genannte Carboxytelomerisation liefert beispielsweise ein Nona-3,8-dienoat aus Butadien und einem aliphatischen Alkohol (Schema 11). Die 3,8-Nonadienoate sind nützliche Ausgangsstoffe für viele Verbindungen. Nach einer Hydrierung wird beispielsweise Methylpelargonat erhalten, das wegen seines charakteristischen Geruchs nach Wein und Kokosnuss als Duft- und Aromastoff verwendet werden kann. Die korrespondierende



Schema 11. Monomere und dimere Carbonylierung von Butadien.
 R = Alkylrest.

Säure – die Pelargonsäure – ist eine nützliche Komponente zur Herstellung von Bremsflüssigkeiten und Waschmitteln. Die Hydrolyse liefert Nonanal, bekannt als Intermediat in der Weichmacherindustrie oder aus der Herstellung von künstlichem Zitronenöl. Ferner dient Nonadienoat als interessantes Ausgangsmaterial für die 10-Hydroxy-2-decensäure („royal jelly acid“), die wegen ihrer hautpflegenden und antibakteriellen Wirkung in Gesundheits- und Kosmetikartikeln sehr geschätzt wird.^[139]

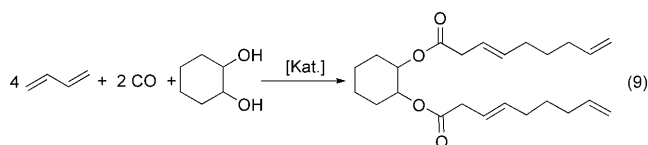
Romanelli meldete ein Patent an, in dem die homogen katalysierte Synthese von Alkyldiensäureestern beschrieben ist.^[140] Frühere Berichte hatten bereits darauf schließen lassen, dass Palladiumkatalysatoren aktiv bei der Carbonylierung von Dienen sind.^[141,142] Daher war es offensichtlich, dass Palladiumkatalysatoren die richtige Wahl sind, um eine Dimerisierung von konjugierten Diolefinen mit anschließender Carbonylierung und Veresterung durchzuführen. Romanelli verwendete den Palladiumkomplex $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ in Kombination mit dem einzähnigen Triphenylphosphan, was Alkyldiensäureester mit einer Ausbeute von bis zu 80 % lieferte. In unabhängigen Arbeiten beschrieben Billups et al. gleiche Befunde bei Verwendung dieses Katalysators.^[143] Sie fanden heraus, dass bei Einsatz von Ethanol Ethoxyoctadien das Hauptnebenprodukt ist.

Tsuji et al. berichteten, dass die An- oder Abwesenheit von Halogenidionen, die an das Palladiumzentrum koordinieren, ein sehr wichtiger Faktor für die Unterscheidung zwischen monomerer und dimerer Carbonylierung ist (Schema 11).^[144] Dagegen ist der Raumbedarf der Alkohole weniger bedeutsam; z. B. liefert der raumfüllende *tert*-Butylalkohol einen analogen Ester wie Ethanol. Der Kohlenmonoxiddruck hat hingegen einen großen Einfluss auf die Reaktion: Ein höherer Druck verringert die Ausbeute; beispielsweise reduziert eine Verdopplung des Drucks von 50 auf 100 bar die Ausbeute von 90 auf 30 %.

Weitere Arbeiten befassten sich hauptsächlich mit Additiven zur Leistungsverbesserung oder mit Lösungsmitteln zur Stabilisierung des Palladiumkatalysators, da in früheren Synthesen das Ausfallen von Palladium(0) und die geringe Löslichkeit von $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ in Butadien die Durchführung erschwerten. Knifton führte tertiäre Amine mit mittlerer Basenstärke als Lösungsmittel ein, um die Löslichkeit des Pd-Präkatalysators zu verbessern und konnte damit auch die Esterausbeute erhöhen.^[145,146] Foley verwendete Thiolkomponenten als Stabilisator für das Katalysatorsystem $[\text{Pd}(\text{acac})_2]/\text{P}i\text{Pr}_3$ (1:2) in Gegenwart von Hydrochinon und erhielt als Nebenprodukt geringe Mengen des Thioesters.^[147] Dieses Katalysatorsystem kann auch mit Maleinsäureanhydrid stabilisiert werden, wie Kiji et al. berichteten.^[148] Mit diesem Katalysatorsystem realisierten Vanderspurt und Zema die erste effiziente Katalysatorrecycling mithilfe

einer Zweiphasentechnik.^[149] Die Reaktion wurde mit Methanol und einem Lösungsmittel wie Pentan in Gegenwart von geringen Mengen Wasser durchgeführt. Nach 15 h bei 63 bar CO wurden 94 % Nonadienoat erhalten. Während der Reaktion bestand die Mischung aus einer einzigen Flüssigphase, nach dem Abkühlen auf 5 °C bildeten sich wegen der temperaturabhängigen Mischungslücke des Methanol/Wasser/Pentan-Systems hingegen zwei Phasen. Nur sehr polare Alkohole wie Methanol und Glycol haben eine solche Mischungslücke, weshalb das Verfahren auf diese Alkohole beschränkt ist.

Weitere Untersuchungen von Schöbel aus unserer Arbeitsgruppe zur Katalysatorrückgewinnung durch Zweiphasentechnik zeigten, dass konventionelle wasserlösliche Liganden wie Triphenylphosphantrisulfonat in einem Flüssigflüssig-Zweiphasensystem nicht aktiv sind, vermutlich wegen ihrer geringen Basizität.^[150] Im Rahmen eines alternativen Konzeptes setzte Schöbel thermomorphe fluorierte Lösungsmittelsysteme ein. Deren positiver Einfluss beruht auf der Tatsache, dass fluorierte Lösungsmittel mit den meisten organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur nicht mischbar sind, bei höheren Temperaturen aber in eine einzige Flüssigphase übergehen. Cyclohexandiol als Nucleophil ergibt nach Hydrierung ein Telomer, das vergleichbar mit den bereits als Weichmachern verwendeten Phthalsäureestern ist [Gl. (9)].



6. Telomerisation durch Heterogenkatalysatoren

Heterogenisierte Katalysatoren könnten aus Sicht der chemischen Industrie ein größeres Potenzial als Palladium-Homogenkatalysatoren haben, da der Katalysator leichter von den Reaktionsprodukten abgetrennt und zurückgeführt werden kann. Ein Wechsel zu einem heterogenisierten System kann zudem dann notwendig sein, wenn hohe Siedepunkte der Reaktionsprodukte hohe Temperaturen zur destillativen Produktabtrennung erforderlich machen, bei denen der Homogenkatalysator beschädigt werden kann.

Lazutkin et al. wählten Siliciumoxid und Zinnacetat als anorganische Brückeneinheiten, um das Rückgrat zur Heterogenisierung von π -Allylpalladiumkatalysatoren aufzubauen.^[151] Der trägerfixierte Palladium-Zinn-Katalysator mit Pd-Konzentrationen bis 2 % zeigt hohe Aktivität und Stabilität und liefert bei der Telomerisation mit Diethylamin bis zu 95 % Butadienumsatz. Allerdings fehlen noch Rezyklierungsexperimente für den Nachweis einer erfolgreichen Katalysatorimmobilisierung. Benvenuti et al. verwendeten ebenfalls aktiviertes Siliciumoxid, um die Vorstufe $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ zu fixieren.^[152] Rezyklierungsexperimente bei der Telomerisation von Butadien mit Methanol sowie die Analyse des Palladiumgehalts in der Produktphase zeigten

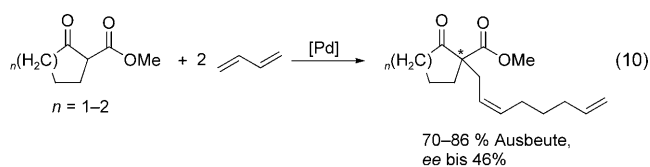
jedoch, dass die beobachtete Aktivität ausschließlich auf abgelöstem Palladium(0) in der Flüssigphase beruht.

Bei der Telomerisation mit Wasser^[153] berichteten Lee et al. über die Verwendung von Palladium(0), das auf Montmorillonit verankert ist und gute Aktivität und Selektivität für Octadienol zeigt. Nach der Reaktion enthält die Lösung weniger als 1% Pd⁰. Wird Pd-Montmorillonit von den flüssigen Produkten durch Filtration abgetrennt und anschließend unter denselben Bedingungen wieder als Katalysator eingesetzt, werden dieselbe Aktivität und Selektivität des ersten Experiments erreicht, was die Heterogenität des Katalyseprozesses belegt.

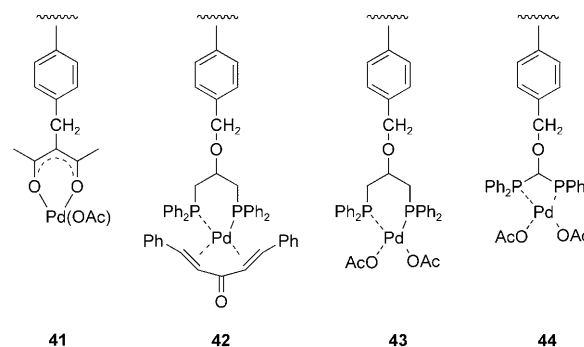
Estrine et al. verwendeten [Pd(tppts)_n], das als klassisches Katalysatorsystem für die Zweiphasentechnik bekannt ist, und heterogenisierten es auf Montmorillonit, Siliciumoxid und KF/Aluminium.^[154] Bei der Telomerisation von Butadien und Methanol wird in vier Rezyklierungsdurchläufen die beste Erhaltung der Aktivität und Selektivität beobachtet, wenn der Palladiumkatalysator auf KF/Aluminium heterogenisiert ist. Mit dem gleichen Katalysator gelingt auch die Telomerisation von Butadien mit Phenol und D-Xylose [siehe Gl. (4)].^[155]

Das Problem, dass sich Palladium(0) vom Träger ablöst und man so eine homogenkatalytische Aktivität erhält, wurde erneut von Schuchardt et al. beobachtet, als sie organische Polymere wie das lineare Poly(vinylpyridin) oder das 2,2'-Dipyridyl-funktionalisierte Poly(styrol/divinylbenzol) als Trägermaterial zur Heterogenisierung einsetzten.^[156]

Bei der asymmetrischen Katalyse ist eine effiziente Rückgewinnung des Katalysators besonders wichtig, weil die Kosten der Liganden häufig jene der Katalysatormetalle übertreffen. Daher heterogenisierten Keim et al. ihr erfolgreiches Homogenkatalysatorsystem für die asymmetrische Telomerisation von Butadien mit β-Ketoestern [Gl. (10)].^[157] Die Chiralitätsinformation kommt vom chiralen organischen Liganden (2*S*,4*S*)-2-Diphenylphosphanyl-4-diphenylphosphanylmethylpyrrolidin, der auf Siliciumoxid oder Polyacrylat heterogenisiert werden kann. Beide heterogenisierten Katalysatoren liefern ähnliche Ausbeuten wie der Homogenkatalysator. Pro Durchlauf werden 5 Gew.-% Palladium(0) abgelöst. Ungeachtet der prinzipiell guten Ergebnisse erweist sich die Abtrennung des stark aufgequollenen Polymeren als problematisch, da die Telomere an das organische Polymer adsorbiert werden.



Benvenuti et al. verwendeten ein makroporöses Harz, das aus vernetztem Poly(styrol/divinylbenzol) besteht, sowie ein Merrifield-Harpulver, das aus chlormethyliertem, vernetztem Poly(styrol/divinylbenzol) zusammengesetzt ist. Ziel war es, zweizählige Liganden zu erhalten, die an eine Polymermatrix gebunden sind (Schema 12).^[152] Untersuchungen mit



Schema 12. Palladiumkomplexe, die an vernetzten Styrol/Divinylbenzol-Harzen verankert sind.

dem Komplex **41** offenbarten einen Verlust an Palladium(0), wahrscheinlich bewirkt durch freies Triphenylphosphan in der Lösung; daher wurde ein Diphosphanchelatligand direkt auf dem Polymerträger gebunden (**42**, **43**). Zwar zeigte dieser Ligand eine starke Affinität für den polymergebundenen Metallkomplex, seine Aktivität und Selektivität für Telomere waren jedoch gering. Dies könnte durch eine sterische Hinderung in der Koordinationssphäre erklärt werden, die den nucleophilen Angriff von Methanol nach der Insertion der zwei Butadienmoleküle verhindert (siehe Abschnitt 2.1). Nur wenn Komplex **43** als Katalysator mit Natriummethanolat als Promotor verwendet wurde, ließ sich eine viel größere Turn-over-Frequenz (TOF) von 220 h⁻¹ erhalten. Folglich arbeitet der Katalysator wirklich heterogen, ohne nennenswerte Freisetzung der Metallspezies in das Reaktionsmedium. Später entwickelten Benvenuti et al. Palladium(II)-Komplexe für die heterogene Katalyse, bei denen die Metallspezies an chelatisierenden Bis(diphenylphosphanyl)methan-Resten verankert war (**44**).^[158]

7. Zusammenfassung

Im Laufe von 40 Jahren Forschung auf dem Gebiet der Übergangsmetallkatalysierten Telomerisation sind zahlreiche Synthesen, Katalysatorsysteme und Prozesse sowie industrielle Anwendungen entwickelt worden. Zwei bedeutende Beispiele dafür sind die Produkte aus den Telomerisationen von Butadien mit Wasser oder Methanol. Die Produkte sind wichtige Zwischenstufen bei der Kunststoffherstellung: das Octadienol bei der Weichmacherherstellung und das Methoxyoctadien bei der Gewinnung von 1-Octen als Comonomer für die Produktion von LLDPE.

Andere Produkte wie die Telomere von Zuckern oder Glycerin können als biologisch abbaubare Emulgatoren aus nachwachsenden Rohstoffen eingesetzt werden. Wegen ihrer Haut- und Umweltfreundlichkeit eignen sie sich besonders für den Einsatz in der kosmetischen oder pharmazeutischen Industrie.

Telomere der Amine sind zur Herstellung von Detergenzien oder Weichspülern geeignet; Produkte aus Butadien und Essigsäure oder Phenol sowie aus Isopren und verschiedensten Nucleophilen sind nützliche Zwischenstufen bei der Produktion von Geschmacks- oder Duftstoffen. Besonders

Telomere von Isopren könnten wegen ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit natürlichen Terpenen an Bedeutung gewinnen.

Mehrfunktionelle Produkte wie Lactone oder Nonadienone, die zu natürlichen Geschmacks- oder Duftstoffen umgesetzt werden können, werden durch Telomerisation unter Zusatz von CO₂ oder CO erhalten. Dies sind typische Beispiele für die wesentlichen Vorteile von Telomerisationen: Funktionalisierte, komplexe Produkte werden unter milden Bedingungen atomökonomisch aus einfach zugänglichen Rohstoffen hergestellt.

Eingegangen am 18. September 2008

Online veröffentlicht am 3. März 2009

- [1] E. J. Smutny, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6793–6794.
- [2] S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 2451–2453.
- [3] A. Behr in *Aspects Homogeneous Catalysis, Vol. 5* (Hrsg.: R. Ugo), D. Reidel Publishing, Dordrecht, **1984**, S. 3–73.
- [4] R. Benn, P. W. Jolly, T. Joswig, R. Mynott, K. P. Schick, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 680–691.
- [5] R. Benn, P. W. Jolly, R. Mynott, B. Raspel, G. Schenker, K. P. Schick, G. Schroth, *Organometallics* **1985**, *4*, 1945–1953.
- [6] A. Döhring, P. W. Jolly, R. Mynott, K. P. Schick, G. Wilke, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1198–1199.
- [7] P. W. Jolly, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 279–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 283–295.
- [8] P. W. Jolly, R. Mynott, B. Raspel, K. P. Schick, *Organometallics* **1986**, *5*, 473–481.
- [9] A. Behr, G. von Ilse, W. Keim, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Organometallics* **1986**, *5*, 514–518.
- [10] W. Keim, *Angew. Chem.* **1988**, *80*, 968–969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *7*, 879–880.
- [11] W. Keim in *Transition Metals in Homogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. N. Schrauzer), Marcel Dekker, New York, **1971**.
- [12] R. Jackstell, A. Grotevendt, D. Michalik, L. El Firdoussi, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4737–4744.
- [13] N. Yoshimura in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 6.9, S. 540.
- [14] T. Maeda, Y. Tokitoh, N. Yoshimura (Kuraray Co., Ltd.), EP0296550, **1988**.
- [15] K. E. Atkins, W. E. Walker, R. M. Manyik, *Chem. Commun.* **1971**, 330.
- [16] E. Monflier, P. Bourdauducq, J.-L. Couturier, J. Kervennal, I. Suisse, A. Mortreux, *Catal. Lett.* **1995**, *34*, 201–212.
- [17] E. Monflier, P. Bourdauducq, J.-L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux, *Appl. Catal. A* **1995**, *131*, 167–178.
- [18] E. Monflier, P. Bourdauducq, J.-L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *97*, 29–33.
- [19] B. I. Lee, K. H. Lee, J. S. Lee, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *166*, 233–242.
- [20] J. Čermák, M. Kvalcova, V. Blechta, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, *62*, 355–363.
- [21] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. De Cian, *Organometallics* **1998**, *17*, 815–819.
- [22] D. Dehn, Dissertation, Technische Universität Dortmund, **2007**.
- [23] A. Tafesh, M. Beller, J. Krause (Hoechst GmbH and Co. KG), WO9808794, **1998**.
- [24] M. Röper, W. Bertleff, D. Köffer (BASF AG), EP0330999, **1989**.
- [25] B. J. Schaart, H. L. Pelt, G. B. Jacobsen (Dow Chemical Company), US5254782A1, **1993**.
- [26] R. Jackstell, A. Frisch, M. Beller, D. Röttger, M. Malaun, B. Bildstein, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *185*, 105–112.
- [27] R. Jackstell, M. G. Andreu, A. Frisch, K. Selvakumar, A. Zapf, H. Klein, A. Spannenberg, D. Röttger, O. Briel, R. Karch, M. Beller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1028–1030.
- [28] R. Jackstell, S. Harkal, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Borgmann, D. Röttger, F. Nierlich, M. Elliot, S. Niven, K. Cavell, O. Navarro, M. Viciu, S. P. Nolan, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3891–3900.
- [29] M. Beller, H. Klein, R. Jackstell, D. Röttger (Oxeno), CA2490332A1, **2004**.
- [30] D. Röttger, R. Jackstell, H. Klein, M. Beller (Oxeno), US2005240039A1, **2005**.
- [31] M. Beller, N. D. Clement, L. Routaboul, A. Grotevendt, R. Jackstell, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7408–7420.
- [32] R. M. Hanes (Nat Distillers Chem. Corp.), US4642392A1, **1987**.
- [33] R. M. Hanes (Nat Distillers Chem. Corp.), US4831183A1, **1989**.
- [34] E. Drent, M. R. Eberhard, P. G. Pringle, R. H. van der Made (Shell), US2006084832A1, **2006**.
- [35] M. Basato, L. Crociani, F. Benvenuti, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *145*, 313–316.
- [36] F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *140*, 139–155.
- [37] L. Crociani, G. Bandoli, A. Dolmella, M. Basato, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1811–1820.
- [38] B. Estrine, B. Blanco, S. Bouquillon, F. Hémin, M. Morenomanas, J. Muzart, C. Pena, R. Pleixats, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7055–7057.
- [39] M. Camargo, P. Dani, J. Dupont, R. F. de Souza, M. Pfeffer, I. Tkatchenko, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *109*, 127–131.
- [40] F. Bouachir, P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier, I. Tkatchenko, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 203–215.
- [41] Y. Chauvin, L. Magna, G. P. Niccolai, J.-M. Basset (Celanese GmbH), EP1201634A1, **2002**.
- [42] R. C. Bohley, G. B. Jacobsen, H. L. Pelt, B. J. Schaart, M. Schenk, D. A. G. van Oeffelen (Dow Benelux), WO9210450A1, **1992**.
- [43] C. L. Edwards (Shell), WO2005019139, **2005**.
- [44] D. Röttger, A. Tuchlenski (Oxeno), US2004059170, **2004**.
- [45] R. Patrini, M. Lami, M. Marchionna, F. Benvenuti, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *129*, 179–189.
- [46] H. Anderson, N. Heldt, *Thermochim. Acta* **1993**, *229*, 235–242.
- [47] H. Anderson, N. Heldt, K. Heldt, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, *66*, 69–72.
- [48] N. Heldt, K. Heldt, H. Anderson, W. Gaube, *J. Therm. Anal.* **1993**, *40*, 1213–1221.
- [49] N. Heldt, K. Lühder, W. Gaube, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *54*, 239–245.
- [50] R. C. Nunes, M. H. Araujo, E. N. dos Santos, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1798–1802.
- [51] A. Behr, T. Fischer, M. Grote, D. Schnitzmeier, *Chem. Ing. Tech.* **2002**, *74*, 1586–1591.
- [52] P. Dani, J. Dupont, A. L. Monteiro, *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 15–18.
- [53] W. Keim, A. Kraus, K. Huthmacher, R. Hahn (Degussa AG), DE 19730546A1, **1999**.
- [54] A. Behr, J. Seuster in *Multiphase Homogeneous Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, H. Olivier-Bourbigou), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 114–122.
- [55] A. Behr, M. Urschey, V. A. Brehme, *Green Chem.* **2003**, *5*, 198–204.

- [56] A. Behr, M. Urschey, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *197*, 101–113.
- [57] A. Behr, M. Urschey, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1242–1246.
- [58] M. Urschey, Dissertation, Technische Universität Dortmund, **2004**.
- [59] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* **2008**, *10*, 13–30.
- [60] A. Behr, J. Leschinski, C. Awungacha, S. Simic, T. Knoth, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 71–76.
- [61] A. Behr, J. Leschinski, *40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, **2007**.
- [62] R. Palkovits, I. Nieddu, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 193–196.
- [63] A. Bessmertnykh, F. Hénin, J. Muzart, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *238*, 199–206.
- [64] C. Damez, B. Estrine, A. Bessmertnykh, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *244*, 93–98.
- [65] B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2914–2922.
- [66] B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Green Chem.* **2005**, *7*, 219–223.
- [67] A. Bessmertnykh, F. Hénin, A. Serra-Muns, J. Muzart, H. Baillia, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 153–159.
- [68] V. Desvergnès-Breuil, C. Pinel, P. Gallezot, *Green Chem.* **2001**, *3*, 175–177.
- [69] I. Pennequin, J. Meyer, I. Suisse, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *120*, 139–142.
- [70] K. Hill, B. Gruber, K. J. Weese, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4541–4542.
- [71] U. Donzé, C. Pinel, P. Gallezot, P. L. Taylor, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 906–910.
- [72] B. Fabry, B. Gruber (Henkel), DE4020973, **1992**.
- [73] H.-C. Raths, B. Gruber, D. Ouzounis (Henkel), DE4021478, **1992**.
- [74] F. Wangemann (Henkel), DE4114243, **1992**.
- [75] B. Gruber, U. Eicken, H. Fischer (Henkel), DE4129527, **1993**.
- [76] R. Müller, B. Gruber, F. Wangemann, K. Seidel, D. Hollenberg (Henkel), WO9316156, **1993**.
- [77] K. Hill, U. Mahler (Henkel), WO9202284A1, **1992**.
- [78] P. Höhle, J. Meixner, J. Pedain (Bayer), DE4141190, **1993**.
- [79] B. Gruber, U. Eicken, N. Stork (Henkel), DE4129528, **1993**.
- [80] C. Hadad, C. Damez, S. Bouquillon, B. Estrine, F. Hénin, J. Muzart, I. Pezron, L. Komunjer, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 1938–1944.
- [81] R. Bunte, B. Gruber, J. Tucker (Henkel), DE4021511, **1992**.
- [82] K. Hill, S. D. Axt, K. J. Weese (Henkel), US5198598, **1993**.
- [83] R. Patrini, M. Marchionna (Snamprogetti SpA), EP0613875A1, **1994**.
- [84] I. Pennequin, A. Mortreux, F. Petit, J. Mentech, B. Thiriet (Eridania Beghin-Say), FR2693188, **1994**.
- [85] E. J. Smutny (Shell), US 3518318, **1970**.
- [86] A. Krotz, F. Vollmüller, G. Stark, M. Beller, *Chem. Commun.* **2001**, 195–196.
- [87] F. Vollmüller, Dissertation, Technische Universität München, **1998**.
- [88] A. Behr, T. Beckmann, *Processnet Jahrestagung*, Aachen, **2007**.
- [89] W. E. Walker, R. M. Manyik, K. E. Atkins, M. L. Farmer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 3817–3820.
- [90] D. Rose, H. Lepper, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 473–476.
- [91] Zum Beispiel: L. H. Slaugh (Shell), US 5030792, **1991**.
- [92] E. Drent, W. W. Jager (Shell), EP1671940A1, **2004**.
- [93] A. Behr, T. Beckmann, *41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, **2008**.
- [94] A. Behr, T. Beckmann, P. Schwach, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3097–3102.
- [95] C. U. Pittman, R. M. Hanes, J. J. Yang, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 377–381.
- [96] V. Brehme, M. Neumann, F. Bauer, D. Röttger (Evonik Degussa GmbH), WO2008/003559, **2008**.
- [97] J. Beger, F. Meier, *J. Prakt. Chem.* **1980**, *322*, 69–80.
- [98] A. M. Lazutkin, A. I. Lazutkina, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1978**, *8*, 263–268.
- [99] D. Rose, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *11*, 4197–4200.
- [100] J. Tsuji, M. Takahashi, *J. Mol. Catal.* **1980**, *10*, 107–114.
- [101] K. Kaneda, H. Kurosaki, M. Terasawa, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2356–2362.
- [102] M. L. Chernyshev, V. S. Tkach, T. V. Dmitrieva, G. V. Ratovskii, S. V. Zinchenko, F. K. Shmidt, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1992**, *48*, 291–294.
- [103] M. S. Viciu, F. K. Zinn, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 3175–3177.
- [104] A. Grotevendt, M. Bartolome, D. J. Nielsen, A. Spannenberg, R. Jackstell, K. J. Cavell, L. A. Oro, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 9203–9207.
- [105] T. Antonsson, A. Langlét, C. Moberg, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 237–241.
- [106] T. Prinz, W. Keim, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1835–1836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1708–1710.
- [107] T. Prinz, B. Drießen-Hölscher, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2069–2076.
- [108] B. Drießen-Hölscher in *Multiphase Homogeneous Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 238–244.
- [109] H. J. Traenckner, J. Jentsch, T. Prinz, B. Drießen-Hölscher, W. Keim (Bayer AG), DE19808260, **1998**.
- [110] G. S. Santos Fonseca, R. F. de Souza, J. Dupont, *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 377–380.
- [111] T. Beckmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [112] F. Leca, R. Réau, *J. Catal.* **2006**, *238*, 425–429.
- [113] S. M. Maddock, M. G. Finn, *Organometallics* **2000**, *19*, 2684–2689.
- [114] E. A. Petrushkina, L. I. Zakharkin, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1992**, *41*, 1392–1394.
- [115] E. A. Petrushkina, N. E. Mysova, A. V. Orlinkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2232–2235.
- [116] S. Reyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [117] A. Behr, L. Johnen, *Dream Reactions – Synthesis and Processes for Sustainable Chemistry*, Aachen, **2008**.
- [118] Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 605–606.
- [119] A. Musco, C. Perego, V. Tartari, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *28*, L147.
- [120] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3207–3212.
- [121] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747–764.
- [122] A. Behr, *Carbon dioxide activation by metal complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1988**.
- [123] A. Behr, R. He, K. D. Juszak, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 991–1015.
- [124] K. Buchmüller, N. Dahmen, E. Dinjus, D. Neumann, B. Powietzka, S. Pitter, J. Schön, *Green Chem.* **2003**, *5*, 218–223.
- [125] N. Holzhey, Dissertation, Universität Heidelberg, **1999**.
- [126] N. Holzhey, S. Pitter, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *146*, 25–36.
- [127] N. Holzhey, S. Pitter, E. Dinjus, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 243–248.
- [128] E. Dinjus, W. Leitner, *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, *9*, 43–50.
- [129] S. Pitter, E. Dinjus, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *125*, 39–45.
- [130] S. Pitter, E. Dinjus, B. Jung, H. Görls, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 934–946.
- [131] A. Daniels (ICI), EP0050445, **1982**.
- [132] M. Heite, Dissertation, Technische Universität Dortmund, **1999**.
- [133] A. Behr, M. Heite, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 952–955.

- [134] A. Behr, M. Heite, *Chem. Ing. Tech.* **2000**, *72*, 58–61.
- [135] A. Behr, W. Ebbers, *35. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, **2002**.
- [136] P. Bahke, Dissertation, Technische Universität Dortmund, **2005**.
- [137] A. Behr, P. Bahke, M. Becker, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 1828–1832.
- [138] A. Behr, P. Bahke, B. Klinger, M. Becker, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *267*, 149–156.
- [139] J. Tsuji, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 133–135.
- [140] M. G. Romanelli (Esso Research and Engineering Co.), US3780074, **1973**.
- [141] C. Bordenca, W. E. Marsico, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1541–1543.
- [142] K. Bittler, N. von Kutepow, D. Neubauer, H. Reis, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 352–359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 329–335.
- [143] W. E. Billups, W. E. Walker, T. C. Shields, *Chem. Commun.* **1971**, 1067–1068.
- [144] J. Tsuji, Y. Mori, M. Hara, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 3721–3725.
- [145] J. F. Knifton, *J. Catal.* **1979**, *60*, 27–40.
- [146] J. F. Knifton (Texaco Development Corp., USA), GB2014136, **1979**.
- [147] P. Foley (Celanese Corp., USA), US4416823, **1983**.
- [148] J. Kiji, T. Okano, K. Odagiri, N. Ueshima, H. Konishi, *J. Mol. Catal.* **1983**, *18*, 109–112.
- [149] T. H. Vanderspurt, P. M. Zema (Celanese Corp., USA), US4269781, **1981**.
- [150] R. Schöbel, Dissertation, Technische Universität Dortmund, **2009**.
- [151] A. M. Lazutkin, A. I. Lazutkina, Y. I. Yermakov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1978**, *8*, 353–357.
- [152] F. Benvenuti, C. Carlini, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, M. Marchionna, R. Patrini, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *137*, 49–63.
- [153] B. I. Lee, K. H. Lee, J. S. Lee, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *156*, 283–287.
- [154] B. Estrine, R. Soler, C. Damez, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Green Chem.* **2003**, *5*, 686–689.
- [155] B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 945–946.
- [156] U. Schuchardt, E. N. dos Santos, F. Santos Dias, *J. Mol. Catal.* **1989**, *55*, 340–352.
- [157] W. Keim, D. Schwarzer, D. Vogt, *Chem. Ing. Tech.* **1995**, *67*, 903–904.
- [158] F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *139*, 177–187.