

Palladium-katalysierte Telomerisation von Isopren mit Alkoholen

Arno Behr und Wilhelm Keim*

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Technischen Hochschule Aachen,
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 18. Juni 1982

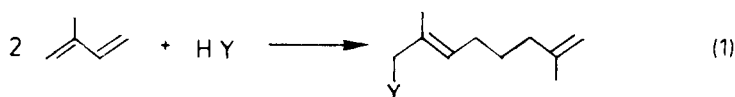
Isopren konnte durch Palladium-katalysierte Umsetzung mit den drei Nucleophilen 2,2,2-Trifluorethanol, Benzylalkohol und Furfurylalkohol in Gemische terpenoide Ether übergeführt werden. Als Hauptprodukte wurden zehn Telomere (1–4 und 5–7a, b) isoliert, deren Konstitution spektroskopisch ermittelt wurde. Mit Trifluorethanol trat bevorzugt eine Schwanz-Kopf-Verknüpfung der Isopren-Einheiten, mit Benzylalkohol und Furfurylalkohol ausschließlich Schwanz-Schwanz-Verknüpfung ein. Palladium-Komplexe mit Liganden hoher Basizität und niedriger Raumerfüllung erwiesen sich als aktive Katalysatoren. Bei der Telomerisation mit Trifluorethanol ergaben Arylphosphane und Alkylphosphite als Pd-Liganden die besten Ausbeuten; mit Benzylalkohol und Furfurylalkohol waren Arylphosphane und unverzweigte Alkylphosphane die aktivsten Liganden. Die Produktverteilung konnte durch den Katalysator, das Lösungsmittel und die Reaktionsparameter gesteuert werden. Beste Telomerenausbeuten wurden bei milden Temperaturen (70°C) und langen Reaktionszeiten (≈ 100 h) erreicht. Ein Mechanismus wird diskutiert, in dem verbrückte zweikernige Palladium-Komplexe die aktive Zwischenstufe darstellen.

Palladium-Catalyzed Telomerization of Isoprene with Alcohols

Isoprene and the three nucleophiles 2,2,2-trifluoroethanol, benzyl alcohol, and furfuryl alcohol are converted in a palladium-catalyzed process into mixtures of terpenoic ethers. Ten telomers (1–4 and 5–7a, b) were isolated as the main products and characterized by their spectral data. With trifluoroethanol the tail-to-head linkage of the isoprene units was predominant; with the bulkier nucleophiles benzyl alcohol and furfuryl alcohol only the tail-to-tail coupling was observed. Palladium complexes with ligands of high basicity and small cone angles are active catalysts. In the telomerization with trifluoroethanol, arylphosphanes and alkyl phosphites as ligands at Pd gave the best yields of telomers; with benzyl alcohol and furfuryl alcohol, arylphosphanes and unbranched alkylphosphanes are the most active ligands. The product distribution could be controlled by catalyst, solvent, and reaction parameters. The highest yields of telomers were obtained at mild temperatures (70°C) and long reaction times (≈ 100 h). A mechanism based on bridged dinuclear palladium complexes is discussed.

Diene können unter gleichzeitiger Addition eines Nucleophils dimerisiert (telomerisiert) werden¹⁾. Beim Einsatz von Isopren entstehen Verbindungen, die zur Klasse der Terpenoide gehören, eine beachtenswerte Gruppe von Naturstoffen, die als Geschmacks- und Riechstoffe Verwendung finden [Gl. (1)].

Als Nucleophile wurden bisher Wasser²⁾, Amine^{3–6)}, Säuren⁷⁾ und Alkohole^{8,9)} eingesetzt. Im Gegensatz zur Telomerisation mit dem sehr reaktiven Butadien werden jedoch bei der Umsetzung mit Isopren immer nur geringe Ausbeuten an Telomeren erhal-



ten. Die Ausbeute hängt dabei wesentlich vom Molekülaufbau des Nucleophils ab. Bei der Telomerisation des Isoprens mit Alkoholen liefert das kurz-kettige Methanol noch gute Ergebnisse; mit höheren aliphatischen Alkoholen wie z. B. 1-Propanol oder 1-Butanol werden die Telomere jedoch nur in geringen Ausbeuten erhalten. Hoffmann⁸⁾ und Beger⁹⁾ testeten auch verzweigte Alkohole, aber mit allen Nucleophilen, die am α -C-Atom einen Substituenten gebunden haben, wie z. B. *sec*- oder *tert*-Butylalkohol, findet keine Telomerisation mehr statt.

Unser Ziel war es, Alkohole zu finden, die trotz großer Raumbeanspruchung in der Isopren-Telomerisation gute Ausbeuten erzielen.

Das Problem bestand darin, sowohl aktive als auch selektive Katalysatorsysteme für diese Telomerisation zu entwickeln. Eine generelle Schwierigkeit bei der Isopren-Telomerisation besteht darin, daß die Verknüpfung von Isopren sowohl über den Kopf K als auch über den Schwanz S des Moleküls erfolgen kann. Folglich können Schwanz-Schwanz (SS)-, Schwanz-Kopf (SK)-, Kopf-Schwanz (KS)- und Kopf-Kopf (KK)-verknüpfte Produkte gebildet werden. Da das Nucleophil HY die C_3 -Kette an den C-Atomen 1 und 3 angreifen kann, sind acht verschiedene Telomere denkbar. Allgemein werden die in Abb. 1 gezeigten Doppelbindungsstellungen erzielt.

SS		
SK		
KS		
KK		

Abb. 1. Verknüpfungsmöglichkeiten bei der Isopren-Telomerisation (Abkürzungen sind im Text erläutert)

Die primären Telomere, die eine innenständige Doppelbindung aufweisen, existieren zusätzlich noch in der *cis*- und *trans*-Form. Insgesamt gesehen können also zwölf verschiedene Molekülstrukturen bei der Isopren-Telomerisation gebildet werden.

Unser zweites Ziel war es deshalb, Katalysatorsysteme zu finden, die die Verknüpfung der Isopren-Einheiten selektiv steuern.

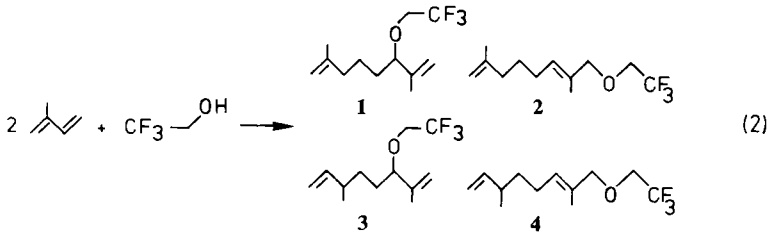
Der Einfluß verschiedener Alkohole, der Katalysatorsysteme und der Reaktionsbedingungen auf die Isopren-Telomerisation wird in den folgenden Abschnitten vorgestellt und mechanistisch interpretiert.

Resultate

Die folgenden drei Alkohole wiesen trotz ihrer Konstitution in der Isopren-Telomerisation eine hohe Reaktivität auf: 2,2,2-Trifluorethanol mit den elektronenziehenden Fluoratomen, Benzylalkohol mit dem aromatischen Phenylsubstituenten und Furfurylalkohol (2-Furanmethanol) mit einem Heteroaromaten.

2,2,2-Trifluorethanol

Isopren und Trifluorethanol konnten mit Ausbeuten bis zu 50% unter Bildung von vier Produkten umgesetzt werden, die als das sekundäre Schwanz-Schwanz- (1), das primäre Schwanz-Schwanz- (2), das sekundäre Schwanz-Kopf- (3) und das primäre Schwanz-Kopf-Telomere (4) identifiziert werden konnten.



Die Reaktion wurde mit Palladium-Katalysatoren durchgeführt, die in situ aus Bis(acetylacetonato)palladium und Triarylphosphanen bzw. kurzkettingen Trialkylphosphiten gebildet wurden (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Einfluß der Liganden am Palladium auf die Isopren/Trifluorethanol-Telomerisation^{a)}

Ligand	Ausbeute ^{b)}	Telomerenverteilung (%)			
		1	2	3	4
PPh ₃	38	5	17	17	61
P(4-FC ₆ H ₄) ₃	29	4	26	7	63
P(OEt) ₃	40	2	28	1	69
P(O <i>n</i> Bu) ₃	6	6	20	20	54

^{a)} Katalysator Pd(acac)₂/Ligand; Lösungsmittel Acetonitril, 70°C, 15 h. – ^{b)} Ausbeute an Telomeren in Massenprozent.

Langkettige Trialkylphosphite ergaben nur schlechte Ausbeuten. Mit Triarylphosphiten kam es nur zur Oligomerisation des Isoprens. In den beschriebenen Beispielen sind die Telomeren immer zu zwei Dritteln Kopf-Schwanz- und nur zu einem Drittel Schwanz-Schwanz-verknüpft. Ein Steuern der Verknüpfung durch den Liganden war in diesem Fall nicht möglich. Bemerkenswert ist, daß sich fast ausschließlich primäre Telomere bilden, wenn Triethylphosphit als Ligand eingesetzt wurde.

In vorhergehenden Untersuchungen zur Telomerisation von Dienen mit dem Nucleophil Wasser²⁾ konnten wir beobachten, daß der Cokatalysator Kohlendioxid einen steigernden Einfluß auf die Ausbeute besitzt. In der Telomerisation des Isoprens mit Trifluorethanol erwies sich CO₂ jedoch als ein Inhibitor: Schon Spuren, also katalytische Mengen an CO₂, senken die Telomerenausbeute drastisch von 40 auf 4%.

Eine Steuerung der Isopren-Verknüpfung war möglich durch Variation des Lösungsmittels (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Einfluß des Lösungsmittels auf die Isopren/2,2,2-Trifluorethanol-Telomerisation^{a)}

Lösungs- mittel	Ausbeute ^{b)}	Telomerenverteilung (%)			
		1 SS	2 SS	3 SK	4 SK
Acetonitril	38	5	17	17	61
THF	30	27	37	18	18
HMPT ^{c)}	28	19	55	1	25
Dioxan	27	12	40	11	37
Ethanol	23	4	15	17	64
Toluol	17	5	23	5	67
Aceton	4	7	27	14	52

a) Katalysator Pd(acac)₂/PPh₃; 70 °C, 15 h. – b) Ausbeute an Telomeren in Massenprozent. – c) Hexamethylphosphorsäuretriamid.

In Acetonitril und Ethanol werden die Schwanz-Kopf-Produkte zu ca. 80% gebildet; in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) werden dagegen die Schwanz-Schwanz-verknüpften Telomeren zu Hauptprodukten. Gute Ausbeuten wurden in Nitrilen, Ethern und Amiden erhalten, schlechte dagegen in Aromaten und Ketonen.

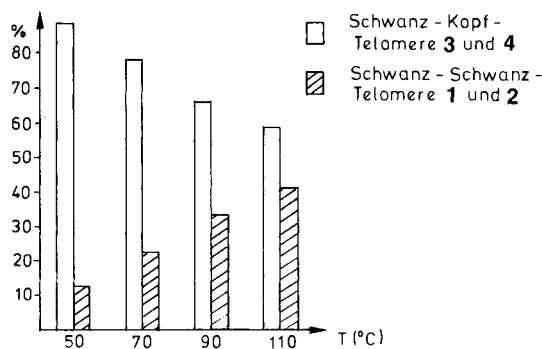


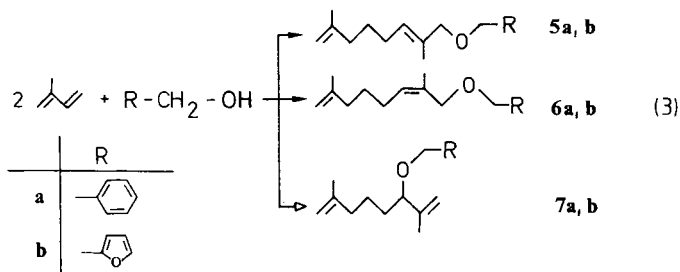
Abb. 2. Isopren/2,2,2-Trifluorethanol-Telomerisation: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Telomerenverknüpfung (Katalysator Pd(acac)₂/PPh₃; Lösungsmittel Acetonitril, 15 h)

Eine weitere Möglichkeit, die Verknüpfung der Isopren-Einheiten zu beeinflussen, besteht über die Reaktionstemperatur. Bei Raumtemperatur findet noch keine Telomerisation statt, aber schon bei 50 °C werden die Telomeren mit 36% Ausbeute gebildet, wenn eine lange Reaktionszeit (93 h) eingehalten wird. Bei Temperaturen oberhalb von 90 °C findet eine Zersetzung der Telomeren statt, und die Ausbeute nimmt ab. Der Ein-

fluß der Reaktionstemperatur auf die Isopren-Verknüpfung wird in Abb. 2 gezeigt. Bei niedrigen Temperaturen werden fast ausschließlich die Schwanz-Kopf-Produkte gebildet; bei höheren Temperaturen nehmen die Schwanz-Schwanz-Telomeren zu.

Benzylalkohol und Furfurylalkohol

Diese Alkohole verhalten sich in der Isopren-Telomerisation sehr ähnlich und werden deshalb gemeinsam betrachtet. Mit beiden Alkoholen werden keine Schwanz-Kopf-Produkte gebildet, sondern nur die drei möglichen Schwanz-Schwanz-Telomeren [Gl. (3)].



Auch diese Telomerisation wurde mit $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{Ligand}$ -Kombinationen als Katalysatoren durchgeführt. Bei Variation des Liganden wurden große Unterschiede sowohl in der Aktivität als auch in der Selektivität beobachtet.

In der Telomerisation mit Furfurylalkohol steuern die folgenden Phosphangruppen die Reaktion in Richtung **5b**:

- *para*-substituierte Arylphosphane wie z. B. Tris(4-fluorphenyl)phosphan oder Tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan
- *n*-Alkylphosphane wie z. B. Tripropylphosphan oder Trioctylphosphan
- gemischte *n*-Alkylarylphosphane wie z. B. Diethylphenylphosphan oder Ethyldi-phenylphosphan.

Andere Phosphorliganden wie verzweigte Alkylphosphane, Alkyl- und Arylphosphite, Diphosphane $\text{R}_2\text{P}-\text{R}'-\text{PR}_2$, Phosphinite $\text{R}_2\text{POR}'$ und Phosponite $\text{RP}(\text{OR}')_2$ erbrachten keine oder nur sehr geringe Umsetzungen.

Das *cis*-Isomere **6b** kann als Hauptprodukt erhalten werden beim Einsatz des Katalysatorsystems $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2/\text{PPh}_3/\text{NaOH}$.

Auch andere Palladium-Verbindungen zeigten hohe Aktivität in der Isopren/Furfurylalkohol-Telomerisation: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ und der ionische Komplex $[\text{Pd}(\text{cod})(\text{acac})]\text{BF}_4$ führten, unter Zusatz des Liganden PPh_3 , zum *trans*-Isomeren **5b**.

Auch Platinkomplexe wie z. B. $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ erwiesen sich als aktiv, allerdings bei sehr geringer Telomerenausbeute.

Wie im Fall des Trifluorethanol inhibieren schon Spuren Kohlendioxid die Isopren/Furfurylalkohol-Telomerisation.

Der Einfluß von Reaktionszeit und Reaktionstemperatur sei am Beispiel der Isopren/Benzylalkohol-Telomerisation demonstriert (vgl. Abb. 3). Höchste Ausbeuten (64%) wurden erzielt bei 70°C und langen Reaktionszeiten (123 h). Bei höheren Temperaturen trat eine teilweise Zersetzung der Telomeren ein.

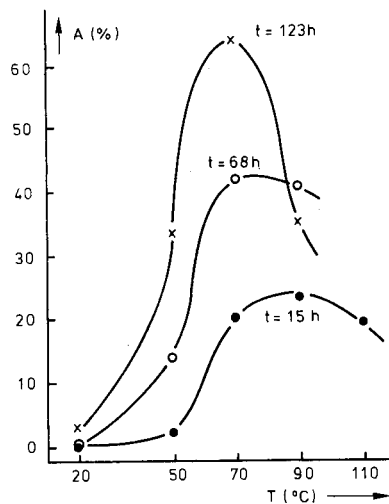


Abb. 3. Einfluß von Reaktionszeit und -temperatur auf die Isopren/Benzylalcohol-Telomerisation (Katalysator $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3$, Lösungsmittel Acetonitril; A = Ausbeute)

Diskussion

Die Telomerisation von Isopren und Alkoholen kann durch einen Mechanismus erklärt werden, der in Abb. 4 aufgezeigt ist. Als Zwischenstufe werden verbrückte bime-

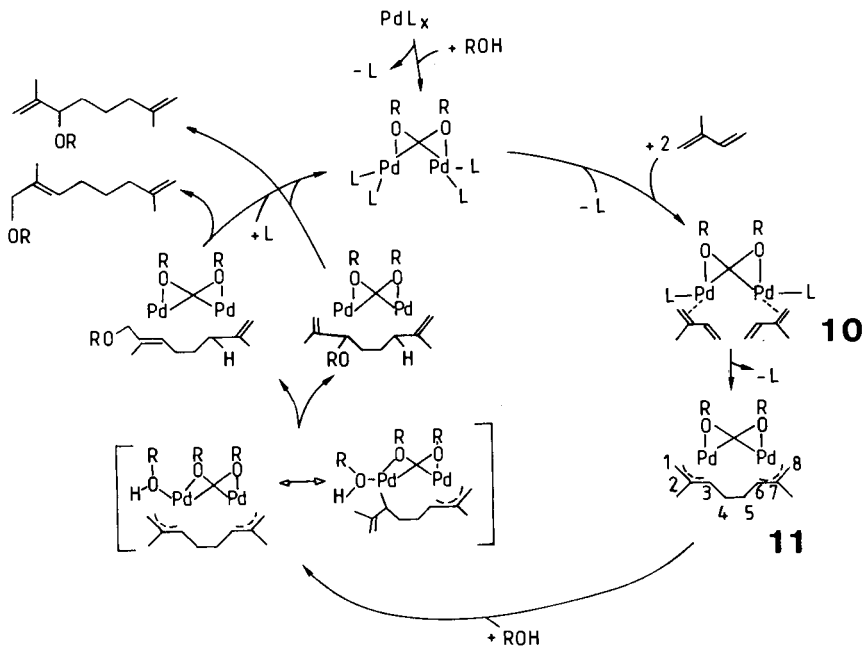


Abb. 4. Mechanismus der Isopren/Alkohol-Telomerisation (dargestellt am Beispiel der Schwanz-Schwanz-Verknüpfung)

tallische Komplexe postuliert. Für diesen bimetallichen Mechanismus spricht die Tatsache, daß bei der Reaktion von Bis(η^3 -allyl)palladium mit Butadien und Phenol der Komplex **8** isoliert werden konnte.



Im ersten Reaktionsschritt bilden Isopren, der Alkohol und die Palladium-Spezies den Komplex **10**, in dem die Isopren-Moleküle nur über π -Bindungen koordiniert sind. Durch lineare Verknüpfung der beiden Isopren-Einheiten entsteht der Bisallylkomplex **11**. Beim Angriff des Nucleophils ROH auf diesen Komplex wandert der Wasserstoff, wie Markierungsexperimente mit deuterierten Verbindungen beweisen²³⁾, an das Kohlenstoffatom 6, während sich die RO-Gruppe an die C-Atome 1 oder 3 anlagern kann. Da der Angriff nucleophiler Gruppen bevorzugt am Ende eines η^3 -Allyl-Systems erfolgt, bildet sich bei der Telomerisation immer bevorzugt das 1-Produkt.

Die Stereochemie des nucleophilen Angriffs bleibt umstritten. Wir nehmen an, daß sich der nucleophile Alkohol zuerst an das Palladium-Atom bindet und erst in einem zweiten Schritt eine *cis*-Wanderung des Nucleophils vom Palladium zur C₈-Kette stattfindet. Diese Wanderung verläuft entweder am η^3 -Allyl-System oder auch nach Umlagerung des η^3 - zu einem η^1 -Allyl-System¹⁰⁾.

Die Konstitution des Nucleophils bedingt seine Aktivität und Selektivität in der Isopren-Telomerisation. Während aliphatische Alkohole, bis auf Methanol, nur eine geringe Aktivität aufweisen, konnten wir feststellen, daß Alkohole mit elektronenziehenden Gruppen wie 2,2,2-Trifluorethanol wesentlich reaktiver sind. Mit verzweigten Alkoholen, die zusätzliche elektronendrückende Alkylgruppen besitzen, findet keine Telomerisation statt.

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den pK_a -Werten, die in Tab. 3 wiedergegeben sind: 2,2,2-Trifluorethanol (12.39) und Methanol (15.09) sind die reaktivsten Alkohole, Ethanol (15.93) und die höheren aliphatischen *n*-Alkohole ergeben nur schlechte Ausbeuten und *tert*-Butylalkohol (≥ 19) ist vollkommen inaktiv. Allerdings wurden die angegebenen Dissoziationskonstanten in Wasser bestimmt, während die Telomerisation immer in organischen Lösungsmitteln durchgeführt wird¹¹⁾.

Tab. 3. Acidität von Alkoholen^{a)}

Alkohol	pK_a	Alkohol	pK_a
CF ₃ CH ₂ OH	12.39	<i>n</i> PrOH	16.1
MeOH	15.09	<i>n</i> BuOH	16.1
EtOH	15.93	<i>t</i> BuOH	≥ 19

a) Werte für wäßrige Lösungen bei 25 °C.

Der Raumanpruch des Alkohols hat einen großen Einfluß auf die Selektivität der Telomerisation: Während Trifluorethanol auch die Schwanz-Kopf-Verknüpfung der

Isopren-Einheit ermöglicht, führen Benzylalkohol und Furfurylalkohol ausschließlich zu Schwanz-Schwanz-Telomeren. Wir nehmen an, daß das Nucleophil schon am Katalysatormetall gebunden ist, bevor das zweite Isopren-Molekül koordiniert. Sterische Effekte sind dann für die Selektivität ausschlaggebend: Alkohole mit großvolumigen Substituenten wie Benzyl- oder Furfurylgruppen verhindern die Bildung der Schwanz-Kopf-verknüpften Zwischenstufe **9**, und ausschließlich Komplex **11** mit zwei außenstehenden Methylgruppen kann gebildet werden.

Der vorgeschlagene Mechanismus berücksichtigt, daß die Telomerisation maßgeblich durch das Ligandenfeld beeinflusst wird: Die Liganden L im Komplex **10** aktivieren oder inhibieren die Koordination und die Verknüpfung der Isopren-Moleküle. Dieser Einfluß kann über elektronische oder sterische Eigenschaften der Liganden erklärt werden, die über die Parameter ΣX_i und Θ_i abgeschätzt werden können. Der elektronische Parameter ΣX_i des Liganden L_i wird IR-spektroskopisch bestimmt über die Verschiebung der $\nu_{\text{CO}}(\text{A1})$ -Bande in $L_i\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexen. Der sterische Parameter Θ_i wird durch Winkelmessungen an einem Molekülmodell ermittelt¹²⁾. Die ΣX_i - und Θ_i -Werte von einigen typischen untersuchten Phosphorliganden sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Tab. 4. Elektronische und sterische Eigenschaften einiger Phosphorliganden

Liganden		ΣX_i (cm^{-1})	Θ_i ($^\circ$)
Arylphosphane	PPh_3	12.9	145
	$\text{P}(\text{4-FC}_6\text{H}_4)_3$	15.0	145
Arylalkylphosphane	PPhEt_2	7.9	136
	PPh_2Et	10.4	140
Alkylphosphane	$\text{P}n\text{Pr}_3$	4.9	139
	$\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$	10.5	165
Arylphosphite	$\text{P}(\text{OPh})_3$	29.1	128
	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-(2)})_3$	28.0	141
Alkylphosphite	$\text{P}(\text{OEt})_3$	20.4	109
	$\text{P}(\text{OnBu})_3$	19.5	112
Phosphonite	$\text{PPh}(\text{OEt})_2$	17.9	116
Phosphinite	$\text{PPh}_2(\text{OEt})$	15.4	133

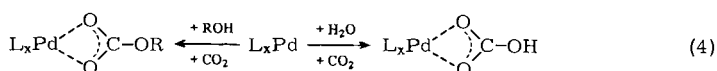
Bei der Telomerisation von Isopren und Trifluorethanol ergeben die Arylphosphane und die Alkylphosphite ($\Sigma X_i = 13 - 21 \text{ cm}^{-1}$) die höchsten Telomerenausbeuten. Liganden mit geringerer Basizität, wie z. B. die Arylphosphite ($\Sigma X_i = 28 - 30 \text{ cm}^{-1}$) sind nicht in der Lage, den Komplex **10** zu stabilisieren und führen deshalb nicht zu Telomeren.

In der Telomerisation von Isopren mit Benzyl- oder Furfurylalkohol sind nur Arylphosphane und unverzweigte Alkylphosphane aktive Liganden. Voluminöse Alkylphosphane wie z. B. Tribenzylphosphan ($\Theta_i = 165^\circ$) sind sterisch gehindert und geben deshalb keine Umsetzung. Ebenfalls zeigen alle Liganden mit einem ΣX_i -Wert größer als 15 cm^{-1} wie Phosphite, Phosphonite und Phosphinite keine Aktivität.

Wie in Tab. 2 gezeigt wurde, wird die Telomerenverteilung bei der Reaktion von Isopren und Trifluorethanol stark durch das Lösungsmittel beeinflusst. Es ist deshalb an-

zunehmen, daß auch das Lösungsmittel als Ligand fungieren und die Verknüpfung der Isopren-Einheiten kontrollieren kann.

Bei der Telomerisation des Isoprens mit den drei Alkoholen wird die Reaktion durch Zusatz von Kohlendioxid stark eingeschränkt. Im Gegensatz dazu wird die Isopren/Wasser-Telomerisation durch CO_2 maßgeblich aktiviert²⁾. Es ist wahrscheinlich, daß in allen Fällen das CO_2 bei der Bildung einer Katalysator-Zwischenstufe beteiligt ist. Mit Wasser bilden sich instabile Palladiumhydrogencarbonat-Komplexe, die sich wieder leicht unter Freisetzung eines aktiven OH-Nucleophils zersetzen. Mit Alkoholen dagegen können sich stabilere Monoalkylcarbonat-Komplexe bilden: Die RO-Gruppe ist dadurch blockiert, und statt einer Telomerisation kann nur noch eine Oligomerisation des Isoprens ablaufen.



Die Bildung von Hydrogencarbonat-Komplexen aus CO_2 und Hydroxykomplexen sowie die Synthese von Monoalkylcarbonat-Komplexen aus Übergangsmetallhydriden, Alkoholen und CO_2 ist aus der Literatur bestens bekannt^{13,14)}.

Bei der Telomerisation des Isoprens mit Alkoholen haben Reaktionstemperatur und Reaktionszeit einen großen Einfluß auf Umsatz und Regioselektivität der Produkte. Bei Raumtemperatur sind die eingesetzten Übergangsmetallkomplexe inaktiv, aber schon bei geringer Temperaturerhöhung (50°C) findet Telomerisation statt. Oberhalb von 90°C nimmt die Telomerenausbeute wieder ab. Dies kann erklärt werden durch eine Palladium-katalysierte Zersetzung der Telomeren in Isopren-Dimere und Nucleophil. Die Problematik, daß Telomerisationen immer durch Parallelreaktionen (Oligomerisation) und Konsekutivreaktionen (Zersetzung) begleitet sind, ist in Abb. 5 schematisch dargestellt.

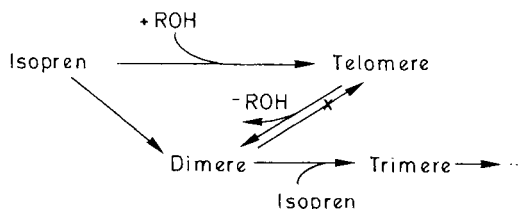


Abb. 5. Nebenreaktionen bei der Isopren/Alkohol-Telomerisation

Die eingestellten Reaktionsbedingungen haben auf alle Reaktionen gleichzeitig einen starken Einfluß. Die höchsten Telomerenausbeuten wurden bei 70°C und langen Reaktionszeiten (≈ 100 h) beobachtet.

Auch der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Telomerenverteilung bei der Isopren/Trifluorethanol-Telomerisation (vgl. Abb. 2) kann durch den vorgestellten Mechanismus erklärt werden. Bei 110°C verläuft die Reaktion über die stabilere, sterisch bevorzugte Zwischenstufe **11** mit zwei außenstehenden Methylgruppen, und es bilden sich in hoher Ausbeute die Schwanz-Schwanz-verknüpfte Telomeren. Komplex **9**, der aufgrund der innenstehenden, sterisch hindernden Methylgruppe weniger stabil ist,

kann sich nur bei niedrigeren Temperaturen ausbilden. Deshalb werden bei milderer Bedingungen (50 – 70 °C) bevorzugt die Schwanz-Kopf-verknüpften Produkte gebildet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung und der *Degussa AG*, Hanau, für die Bereitstellung der Palladium- und Platinsalze. Unser Dank gilt ebenfalls Frau S. *Bedbur* für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten und Herrn Dr. *W. Meltzow* für die Hilfe in gaschromatographischen Fragen.

Experimenteller Teil

Infrarotspektren: Kapillar, Perkin-Elmer 577 Spektrometer. – Massenspektren: EI-Technik (70 eV, 0.7 mA), Varian MAT 112 S GC/MS-System. – ¹H-NMR-Spektren: 90-MHz-Gerät (Varian EM 390). – Produktzusammensetzungen: GC-Analyse, 90-m-Silicon-OV 101-Glaskapillare (Innendurchmesser 0.25 mm; Trägergas Stickstoff; Vordruck 1.0 at; Temperaturprogramm 100 bis 230 °C; 6 min isotherm, Aufheizrate 8 °C/min). – Molmassen: Dampfdruckosmometrisch in CHCl₃.

Allgemeine Vorschrift zur Isopren/Alkohol-Telomerisation

Alle Verfahrensschritte bis auf die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurden unter Argon durchgeführt. In einem typischen Experiment wurden 0.65 mmol Palladiumverbindung, 1.95 mmol Ligand, 30 ml Lösungsmittel, 100 mmol Alkohol und 170 mmol Isopren unter Rühren in ein Schlenkgefäß eingewogen. Die homogene Lösung wurde in einen magnetisch gerührten 75-ml-Stahlautoklaven übergeführt, der in einem magnetisch gerührten Ölbad auf Reaktionstemperatur erhitzt wurde. Nach Abkühlen des Autoklaven wurde die Reaktionsmischung mit Wasser extrahiert und die organische Phase filtriert, um Spuren Palladiummetall zu entfernen. Nach Abdestillieren von nicht umgesetztem Isopren und Lösungsmittel wurde die Reaktionsmischung gewogen und gaschromatographisch analysiert.

Katalysatoren: Pd(acac)₂ und Pd(hfac)₂^{15,16}, PdCl₂(PhCN)₂^{17,18}, Pd(OAc)₂¹⁹, Pd(dba)₂²⁰, [Pd(cod)(acac)]BF₄²¹, Pd(PPh₃)₄ und Pt(PPh₃)₄²² wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Produkte der Isopren/2,2,2-Trifluorethanol-Telomerisation

2,7-Dimethyl-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-1,7-octadien (1): IR: 3039 (C=C–H), 2940 (C–H), 2868 (C–H), 1649 (C=C), 1449, 1376, 1278 (C–F), 1157 (C–O–C), 970, 909, 669 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.51 (m, 4H), 1.67 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 2.02 (t, 2H), 3.65 (m, 3H), 4.66 (m, 2H), 4.97 (m, 2H). – MS: *m/e* = 41 (77%), 55 (48), 68 (100), 81 (60), 96 (27), 113 (8), 123 (4), 153 (18), 165 (5).

2,7-Dimethyl-8-(2,2,2-trifluorethoxy)-1,6-octadien (2): IR: 3078 (C=C–H), 2937 (C–H), 2861 (C–H), 1649 (C=C), 1441, 1375, 1279 (C–F), 1160 (C–O–C), 988, 888, 668 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.54 (m, 2H), 1.67 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 2.02 (m, 4H), 3.71 (m, 2H), 3.98 (s, 2H), 4.68 (m, 2H), 5.42 (t, 1H). – MS: *m/e* = 41 (100%), 55 (50), 67 (33), 68 (76), 81 (62), 96 (30), 153 (15), 165 (41).

2,6-Dimethyl-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-1,7-octadien (3): IR: 3079 (C=C–H), 2950 (C–H), 2865 (C–H), 1642 (C=C), 1451, 1376, 1277 (C–F), 1153 (C–O–C), 968, 910, 667 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.98 (d, 3H), 1.47 (m, 4H), 1.63 (s, 3H), 2.12 (m, 1H), 3.63 (m, 3H), 4.90 (m, 4H), 5.62 (ddd, 1H). – MS: *m/e* = 41 (100%), 55 (75), 67 (63), 68 (50), 81 (60), 139 (12), 153 (12), 165 (17), 166 (17), 179 (8), 180 (20), 181 (2).

3,7-Dimethyl-8-(2,2,2-trifluoroethoxy)-1,6-octadien (4): IR: 3079 (C=C-H), 2918 (C-H), 2862 (C-H), 1640 (C=C), 1453, 1373, 1280 (C-F), 1160 (C-O-C), 986, 912, 668 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.99 (d, 3H), 1.33 (m, 2H), 1.63 (s, 3H), 2.03 (m, 3H), 3.68 (m, 2H), 3.98 (s, 2H), 4.93 (m, 2H), 5.41 (t, 1H), 5.67 (ddd, 1H). – MS: m/e = 41 (100%), 55 (44), 67 (50), 68 (23), 81 (53), 95 (30), 113 (12), 121 (13), 136 (19), 139 (8), 153 (10), 165 (60), 166 (6), 179 (10), 180 (57).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{OF}_3$ (236.3)	Ber.	C 61.00	H 8.11	
1:	Gef.	C 60.91	H 8.02	Molmasse 235
2:	Gef.	C 60.93	H 8.00	Molmasse 236
3:	Gef.	C 60.87	H 7.98	Molmasse 234
4:	Gef.	C 60.89	H 8.04	Molmasse 236

Produkte der Isopren/Benzylalkohol-Telomerisation

2,7-Dimethyl-8-(phenylmethoxy)-(E)-1,6-octadien (5a): IR: 3065, 3025, (C=C-H), 2925, 2850 (C-H), 1645 (C=C), 1495, 1450, 1070 (C-O-C), 885, 732, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.28 (m, 5H), 5.41 (t, 1H), 4.68 (s, 2H), 4.42 (s, 2H), 3.88 (s, 2H), 2.05 (t, 4H), 1.70 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 1.53 (m, 2H). – MS: m/e = 67 (12%), 81 (11), 91 (100), 95 (21), 107 (4), 121 (5), 130 (4), 136 (14), 153 (2).

2,7-Dimethyl-8-(phenylmethoxy)-(Z)-1,6-octadien (6a): IR: 3065, 3020 (C=C-H), 2925, 2845 (C-H), 1640 (C=C), 1498, 1452, 1070 (C-O-C), 885, 737, 698 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.29 (m, 5H), 5.41 (t, 1H), 4.68 (s, 2H), 4.43 (s, 2H), 4.00 (s, 2H), 1.98 (m, 4H), 1.78 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.42 (m, 2H). – MS: m/e = 69 (12%), 77 (7), 81 (14), 91 (100), 92 (17), 95 (17), 107 (4), 121 (12), 130 (20), 136 (14).

2,7-Dimethyl-6-(phenylmethoxy)-1,7-octadien (7a): IR: 3070, 3020 (C=C-H), 2930, 2855 (C-H), 1640 (C=C), 1492, 1455, 1068 (C-O-C), 885, 735, 692 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.29 (m, 5H), 4.95 (m, 2H), 4.69 (m, 2H), 4.38 (m, 2H), 3.75 (t, 1H), 2.05 (t, 2H), 1.71 (m, 6H), 1.58 (m, 4H). – MS: m/e = 55 (7%), 65 (8), 82 (10), 91 (100), 107 (3), 121 (2), 136 (2), 153 (2), 161 (3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ (244.4)	Ber.	C 83.55	H 9.90	
5a:	Gef.	C 83.40	H 9.83	Molmasse 242
6a:	Gef.	C 83.42	H 9.85	Molmasse 242
7a:	Gef.	C 83.32	H 9.70	Molmasse 241

Produkte der Isopren/Furfurylalkohol-Telomerisation

2-[(2,7-Dimethyl-(E)-2,7-octadienyloxy)methyl]furan (5b): IR: 3080 (C=C-H), 2970, 2930, 2860 (C-H), 1650 (C=C), 1587, 1212, 1082 (C-O-C), 885, 812, 738, 600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.35 (d, 1H), 6.23 (m, 2H), 5.40 (t, 1H), 4.63 (m, 2H), 4.35 (s, 2H), 3.85 (s, 2H), 2.00 (m, 4H), 1.70 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.50 (m, 2H). – MS: m/e = 32 (1%), 41 (19), 53 (16), 67 (8), 81 (100), 95 (17), 107 (2), 121 (3), 136 (8), 138 (1).

2-[(2,7-Dimethyl-(Z)-2,7-octadienyloxy)methyl]furan (6b): IR: 3078 (C=C-H), 2970, 2930, 2859 (C-H), 1650 (C=C), 1588, 1210, 1074 (C-O-C), 888, 812, 738, 600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.32 (d, 1H), 6.26 (m, 2H), 5.38 (t, 1H), 4.63 (m, 2H), 4.33 (s, 2H), 3.97 (s, 2H), 1.98 (m, 4H), 1.73 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.43 (m, 2H). – MS: m/e = 31 (1%), 41 (17), 53 (15), 69 (8), 81 (100), 95 (12), 107 (2), 123 (2), 135 (2), 138 (1).

2-[[5-Methyl-1-(1-methylethenyl)-5-hexenyloxy)methyl]furan (7b): IR: 3070 (C=C-H), 2965, 2935, 2860 (C-H), 1646 (C=C), 1585, 1210, 1065 (C-O-C), 882, 810, 735, 600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.34 (m, 1H), 6.27 (m, 2H), 4.92 (m, 2H), 4.66 (m, 2H), 4.31 (m, 2H),

3.72 (t, 1H), 1.97 (t, 2H), 1.70 (s, 6H), 1.48 (m, 4H). – MS: $m/e = 32$ (5%), 41 (15), 53 (15), 69 (7), 81 (100), 95 (6), 97 (3), 107 (2), 135 (2).

$C_{15}H_{22}O_2$ (234.3) Ber. C 76.88 H 9.46

5b: Gef. C 76.73 H 9.26 Molmasse 234

6b: Gef. C 76.65 H 9.08 Molmasse 233

7b: Gef. C 76.70 H 9.12 Molmasse 234

- ¹⁾ *W. Keim, A. Behr und M. Röper* in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson und F. G. A. Stone), Kap. 52, Pergamon Press, Oxford 1982 (im Druck).
- ²⁾ ^{2a)} *W. Keim, A. Behr und H. Rzehak*, *Tenside Deterg.* **16**, 113 (1979). – ^{2b)} *J.-P. Bianchini, B. Waegell, E. M. Gaydou, H. Rzehak und W. Keim*, *J. Mol. Catal.* **10**, 247 (1981).
- ³⁾ *R. Baker, A. H. Cook, D. E. Halliday und T. N. Smith*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 1511.
- ⁴⁾ *R. Baker, A. Onions, R. J. Popplestone und T. N. Smith*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1133.
- ⁵⁾ *W. Keim und M. Röper*, *J. Org. Chem.* **46**, 3702 (1981).
- ⁶⁾ *M. Hidai, H. Mizuta, K. Hirai und Y. Uchida*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 2091 (1980).
- ⁷⁾ *K. Suga, S. Watanabe und K. Hijikata*, *Aust. J. Chem.* **24**, 197 (1971).
- ⁸⁾ *Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.* (Erf. *W. Hoffmann, F. J. Müller und K. von Fraunberg*), *D. O. S.* 2 154 370 (10. Mai 1973) [*Chem. Abstr.* **79**, P 18077w (1973)].
- ⁹⁾ *J. Beger, C. Duschek und H. Reichel*, *J. Prakt. Chem.* **315**, 1077 (1973).
- ¹⁰⁾ *J.-E. Bäckvall, R. E. Nordberg, E. E. Björkman und C. Moberg*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 943.
- ¹¹⁾ *S. G. Wilkinson* in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. Barton und W. D. Ollis), Kap. 4.1, S. 583, Pergamon Press, Oxford 1979.
- ¹²⁾ *C. A. Tolman*: ^{12a)} *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2953 (1970). – ^{12b)} *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2956 (1970). – ^{12c)} *Chem. Rev.* **77**, 313 (1977).
- ¹³⁾ *B. R. Flynn und L. Vaska*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 703.
- ¹⁴⁾ *T. V. Ashworth und E. Singleton*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 204.
- ¹⁵⁾ *A. A. Grinberg und L. K. Simonova*, *J. Appl. Chem. USSR* **26**, 801 (1953).
- ¹⁶⁾ *Wacker-Chemie GmbH* (Erf. *G. Kuenstle und H. Siegl*), *D. O. S.* 2 402 383 (24. Juli 1975) [*Chem. Abstr.* **83** P 208102f (1975)].
- ¹⁷⁾ *J. R. Doyle, P. E. Slade und H. B. Jonassen*, *Inorg. Synth.* **6**, 218 (1960).
- ¹⁸⁾ *M. S. Karasch, R. C. Seyler und R. R. Mayo*, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 882 (1938).
- ¹⁹⁾ *T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer und G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3632.
- ²⁰⁾ *M. F. Rettig und P. M. Maitlis*, *Inorg. Synth.* **17**, 135 (1977).
- ²¹⁾ *D. A. White*, *Inorg. Synth.* **13**, 56 (1972).
- ²²⁾ *D. R. Coulson*, *Inorg. Synth.* **13**, 121 (1972).
- ²³⁾ *S. Takahashi, H. Yamazaki und N. Hagihara*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 254 (1968).

[193/82]