

Zweiphasen-Hydroformylierung höhermolekularer Olefine mit ethoxyliertem Tris-(p-hydroxyphenyl)phosphan als Komplexligand für den Rhodiumcarbonyl-Katalysator

Zilin Jin, Yuanyoung Yan und Huanpei Zuo

Dalian (P. R. China), Department of Chemistry, Dalian University of Technology

Bernhard Fell

Aachen, Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Technischen Hochschule Aachen

Eingegangen am 27. Juli bzw. 16. Oktober 1995

Two-phase Hydroformylation of Higher Molecular Olefins by Ethoxylated Tris(p-hydroxyphenyl)phosphine as Complex Ligand for the Rhodiumcarbonyl Catalyst

Abstract. Water-soluble rhodiumcarbonyl complexes with new nonionic complex ligands prepared by ethoxylation of tris(p-hydroxyphenyl)phosphine were successfully used in the two-phase hydroformylation of higher-molecular olefins. Their efficiency depends likely on a temperature controlled circulation of the catalyst complex between the organic and the water phase: At the temperature of the hydroformylation

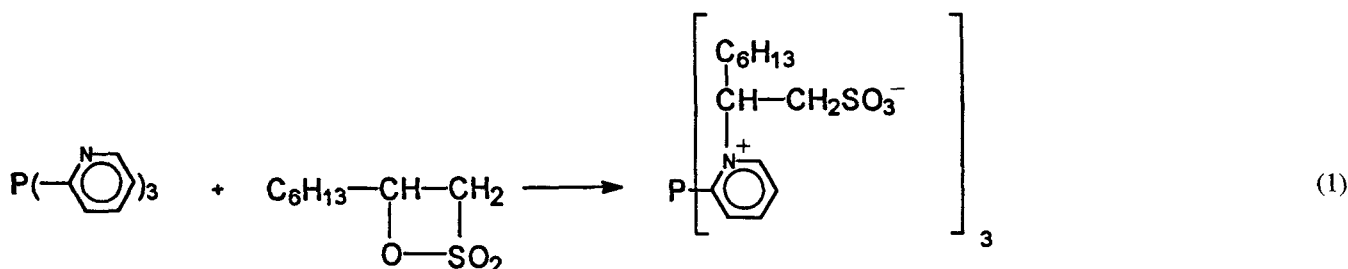
(100–130 °C) the ethoxylated tri-(p-hydroxyphenyl)phosphine becomes water-insoluble (appearance of a miscibility gap) and is now available for the catalysis in the organic phase. After cooling to room temperature the catalyst system is dissolved again in the water phase and can be recovered by a simple phase separation.

Für die chemisch-technische Realisation eines durch Übergangsmetallkomplex-Verbindungen homogen katalysierten Prozesses ist die Frage der verlustfreien Abtrennung und Rückführung des Homogenkatalysators in seiner aktiven Form in den Prozeß von entscheidender Bedeutung. Wenn eine destillative Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nicht möglich ist, bietet sich die Heterogenisierung des Homogenkatalysators als Lösungsweg für dieses Problem an. Im Falle der Hydroformylierung, dem industriell wichtigsten, durch Übergangsmetallkomplexe homogen katalysierten Prozeß, hat sich bisher nur die Zweiphasen-Arbeitsweise im wäßrig-organischen System unter Verwendung von exklusiv wasserlöslichen Komplexkatalysatoren als mögliches Heterogenisierungsverfahren erwiesen: Im Rhône-Poulenc/Ruhrchemie-Prozeß der Propenhydroformylierung werden auf diese Weise zur Zeit rund 300.000 t/ja Butyraldehyd erzeugt [1,2]. Katalysator ist hier die wäßrige Lösung eines Rhodiumcarbonyl-Komplexes mit Tris(natriummetasulphonatophenyl)phosphan (Na-

TPPTS) als Komplexliganden. Diese Heterogenisierungstechnik für einen homogen katalysierten Prozeß ist aber nur mit solchen Substraten möglich, die wie Propen eine gewisse Mindestlöslichkeit in der wäßrigen Katalysatorphase haben. Höhermolekulare Olefine (> C₆) können so nicht hydroformyliert werden. Solche Olefine werden erst nach mizellarer Solubilisation mit Hilfe geeigneter Tenside in der wäßrigen Katalysatorphase der Reaktion zugänglich [3, 4]. Wie wir in einer früheren Arbeit zeigen konnten, ist es möglich, die Funktionen des *tert.*-Phosphan-Komplexliganden und des solubilisierenden Tensids in einem Molekül, einem „Tensidphosphan“, zu vereinigen. Ein solches Amphotensidphosphan, zugänglich über die Reaktion von Tris(pyrid-2-yl)phosphan und z.B. Octan-1,2-sulton, konnte mit gutem Erfolg in die Zweiphasen-Hydroformylierung von Tetradece-1-en eingesetzt werden [5], vgl. Gl. (1).

Ein ganz anderes, besonders interessantes Verhalten bei der Zweiphasen-Hydroformylierung sollten nicht-

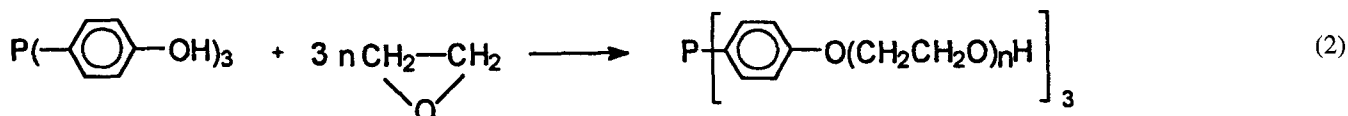
ionische tertiäre Phosphane mit einer hydrophilen Polyethylenglykoletherkette zeigen, die in der Literatur auch schon mehrfach erwähnt und z.B. mit Erfolg bei der rhodiumkatalysierten Hydrierung in wäßriger oder ethanolischer Lösung verwendet wurden [6].



Tertiäre Phosphane mit einer hydrophilen Polyethylenglykoletherkette („nichtionische Tensidphosphane“) [6] sollten ähnlich wie typische nichtionische Tenside, z.B. Fettalkohol- oder Alkylphenol-ethoxylate, in wäß-

homogenkatalysierten Reaktion bereits beschrieben worden: Die Rhodium/Niotensidphosphan-katalysierte Hydrierung von z.B. Allylalkohol in einem homogenen, wäßrig-ethanolischen System bricht bei Überschreiten des Trübungspunktes des „smarten“ Niotensid-Ligan-

den durch Entmischung ab. Sinkt die Temperatur unter den Trübungspunkt, geht das Katalysatorsystem wieder in Lösung, und die Reaktion kann erneut anlaufen [8].



riger Lösung bei höheren Temperaturen eine Mischungslücke aufweisen, also wasserunlöslich werden. Die Temperatur, bei der diese Entmischung auftritt, ist der Trübungspunkt, der bei vielen „Niotensiden“ zwischen 50 und 100 °C liegt: Unterhalb dieser von der Struktur des Niotensids abhängigen Temperatur ist die Verbindung in Wasser löslich, oberhalb des Trübungspunktes [7] in organischen Medien löslich. Führt man nun eine tert. Phosphangruppe in ein solches Niotensid ein, erhält man einen Komplexliganden („Niotensidphosphan“), der bei der Zweiphasenhydroformylierung den Rhodiumcarbonylkomplex unterhalb des Trübungspunktes in der Wasserphase hält, ihn oberhalb des Trübungspunktes aber wasserunlöslich und olefinlöslich macht. Unter Hydroformylierungsbedingungen, z.B. bei 120 °C, ist der Rhodiumkatalysator und der Niotensidphosphan-Komplexligand im Olefin gelöst und bewirkt dort eine „normale“ homogen-katalysierte Reaktion. Beim Abkühlen des Zweiphasensystems geht der Katalysator dann in die Wasserphase zurück und ermöglicht so eine Produkt-Katalysator-Trennung durch einfache Phasenscheidung.

In der Literatur ist die Verwendung solcher „smart“ genannten Niotensidphosphanliganden für einen anderen Zweck, nämlich die Temperaturregulierung einer

Zur Überprüfung der genannten Vorstellungen wurden wasserlösliche nichtionische, tertiäre Phosphane durch Ethoxylierung von Tri-(p-hydroxyphenyl)phosphan hergestellt, s. Gl. (2) und auf ihre Verwendbarkeit als Komplexliganden bei der rhodiumkatalysierten Zweiphasen-Hydroformylierung von n-Dodec-1-en im wäßrig-organischen System untersucht.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien

Tri-p-hydroxyphenylphosphan wurde nach Vorschriften von Tzschach [9] und Neunhoeffler [10] synthetisiert. Alle übrigen Stoffe, Ethylenoxid, Rh(CO)₂(acac), Hex-1-en, Oct-1-en, Dodec-1-en, Cyclohexen, Styrol und die verwendeten Lösungsmittel standen als kommerzielle Produkte in der gewünschten Reinheit zur Verfügung.

Ethoxylierung von Tri-p-Hydroxyphenyl-phosphan

Die Ethoxylierung des Hydroxyphenyl-phosphans wurde in der Versuchsvorrichtung, s. Abb. 1, (Schutzscheibe verwenden!) durchgeführt. In einem 50 ml-Dreihals-Glasautoklaven wurden 1,0 g (0,9 mMol) des Hydroxyphenyl-phosphans, 40 mg (0,5 mMol) Na-Acetat als Ethoxylierungskatalysator und

20 ml Toluol vorgelegt. Die Luft wurde durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit Stickstoff entfernt und der Autoklav unter Magnetührung auf die Ethoxylierungstemperatur von 130 °C erhitzt (Ölbad). Aus dem mit flüssigem Ethylenoxid gefüllten Meßrohr wurde das Ethylenoxid so zugetropft, daß der Druck im Autoklaven 3 bar nicht überstieg. Die anfangs nur teilgelösten Edukte gingen im Laufe der Ethoxylierung klar in Lösung. Nachdem die je nach gewünschtem mittleren Ethoxylierungsgrad berechnete Menge an Ethylenoxid zugetropft worden war, wurde noch unter Rühren abgewartet, bis Druckkonstanz erreicht war. Dann wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und das Toluol im Vakuum abdestilliert. Abhängig vom mittleren Ethoxylierungsgrad \bar{n} hatte sich eine

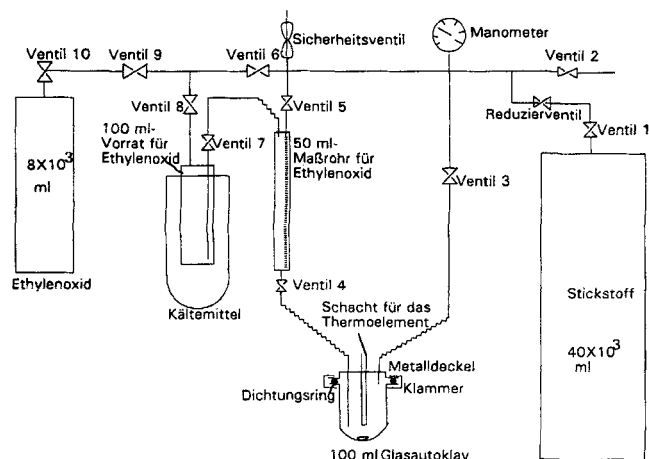


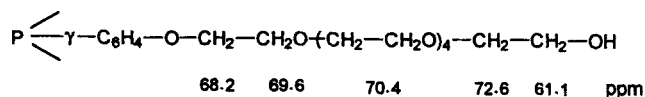
Abb. 1 Epoxidierungsapparatur, (Glasautoklav: Duranglas Schott Gen.; Metalldeckel mit Anschlüssen für Leitungen und Thermoelementschacht: Werkstattanfertigung; Ventile: Hoke; Leitungen: 6 mm Außendurchmesser Stahlkapillaren)

hygroskopische, zähe, gelbliche Flüssigkeit ($\bar{n} < 4$) oder wachsartige, tiefgelbe Masse ($\bar{n} > 6$) gebildet. Tris(p-hydroxyphenyl)phosphan und dessen Ethoxylierungsprodukte sind stark sauerstoffempfindlich. Für weitere Untersuchungen werden deshalb entsprechend hoch ethoxyliertes Diphenyl(p-hydroxyphenyl)phosphan oder andere geeignete Niotensidphosphane herangezogen.

Der mittlere Ethoxylierungsgrad der Produkte wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aus dem Mengenverhältnis des Phenyl-Wasserstoffs ($\delta = 6,9\text{--}7,7$ ppm) zum Ethoxylgruppen-Wasserstoff ($\delta = 4,10$ ppm, 3,64 ppm und 3,54 ppm) bestimmt (Gerät: Jeol FX-90 Q, 25 °C, D_2O).

Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum des Tris(p-phenylpolyglykolether)phosphan (TPPP) mit $\bar{n} = 6$ ergab nur ein Signal bei $\delta = 32,11$ ppm (Gerät: Jeol FX-90 Q, 25 °C, D_2O).

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigte die folgenden Signale:



(Gerät: Jeol FX-90 Q, 25 °C, D_2O)

Herstellung der wäßrigen Rhodiumkomplex-Katalysatorlösung ($\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPP})_3$)

In Anlehnung an die Vorschrift von Arhancet et al. [11] für die Herstellung von $\text{HRh}(\text{CO})(\text{NaTPPTS})_3$ wurden in 1,5 ml entgastem, destilliertem Wasser 1,066 g (0,968 mmol) TPPP gelöst, 50 mg (0,194 mmol) $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ zugegeben und diese Mischung dann sieben Stunden in einer CO/H_2 (1:1)-Atmosphäre bei einem Druck von 3 bar unter Rühren zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Schutzgas filtriert und das rosarote Filtrat als Katalysatorlösung bei der Zweiphasen-Hydroformylierung von *n*-Dodec-1-en und anderen Olefinen verwendet. Das P/Rh-Verhältnis in der Katalysatorlösung betrug ansatzgemäß mindestens 5. Über die Isolierung und analytische Charakterisierung des Rhodiumkomplexes $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPP})_3$ werden wir später berichten.

Durchführung der Hydroformylierungsversuche

Die Hydroformylierungsversuche wurden in einem 50 ml-Edelstahlautoklaven durchgeführt. Das Olefin, die Katalysatorlösung, gegebenenfalls noch das Lösungsmittel und ein innerer Standard für die GC-Analyse wurden im Autoklaven vorgelegt, der Autoklav verschlossen, evakuiert, mit Stickstoff gefüllt und anschließend mehrfach Synthesegas aufgepreßt und wieder entspannt. Schließlich wurde der gewünschte Synthesegasdruck ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$) eingestellt und unter Magnetührung auf die jeweilige Reaktionstemperatur aufgeheizt (Ölbad mit Kontaktthermometer).

Der Reaktionsverlauf wurde anhand der Druckabnahme verfolgt. Nach beendeter Reaktion (Druckkonstanz) wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, entspannt und der Autoklavinhalt in einen Scheidetrichter überführt. Die beiden Phasen trennten sich problemlos. Die organische Phase wurde über MgSO_4 (Siccon) getrocknet und gaschromatographisch analysiert. Gaschromatograph des Typs SP-09, 50 m Glaskapillarkolonne OV-101, Säulentemperatur 25–200 °C, Temperaturprogramm 16 °C/Min, Trägergas N_2 , FI-Detektor. Die Identität der analysierten Produkte wurde mit Hilfe der GC/MS-Methode bestätigt.

Versuchsergebnisse

Die Prüfung der katalytischen Wirksamkeit der Rhodiumcarbonyl-Komplexe mit dem neuen, nichtionischen, wasserlöslichen *tert*-Phosphanliganden bei der Zweiphasen-Hydroformylierung erfolgte zuerst am Beispiel von *n*-Dodec-1-en. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse entsprechender Versuche bei verschiedenen Drücken und Temperaturen zusammengefaßt.

Die Ergebnisse der Tabelle 1 zeigen, daß die Zweiphasen-Hydroformylierung eines höhermolekularen Olefins mit dem neuen Rhodiumcarbonyl/„Niotensidphosphan“-Katalysatorsystem sehr erfolgreich verläuft. Die Temperatur/Druck-Abhängigkeit des Olefinumsatzes entspricht dem für die Rhodiumkatalyse erwarteten. Bei einem Druck von 50 bar und einer Temperatur von 100–120 °C war der Umsatz nach 90 Min. quantitativ. Die Ausbeute an Aldehyd betrug 84% bezogen

Tab. 1 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Zweiphasen-Hydroformylierung von *n*-Dodec-1-en mit wasserlöslichen Rhodiumcarbonyl/Tris(*p*-Phenylpolyglykolether)-phosphan-Katalysatorsystemen.

Konstante Versuchsbedingungen: Ansatz: 1 ml (0,76 g, 4,5 mmol) *n*-Dodec-1-en, 3 ml Katalysatorlösung mit 2×10^{-5} mmol Rh-Komplex (= 700 ppm Rh), P/Rh-Verhältnis: ca. 5, pH-Wert der Katalysatorlösung: 6,5; Reaktionszeit: 90 Min.

Vers.-Nr.	Temp. [°C]	Druck [bar]	Umsatz [%]	RCHO ^{a)} [%]	<i>n/i</i>
1/1	60	50	58	59	3,3
1/2	70	50	76	59	2,5
1/3	100	50	96	84	1,8
1/4	120	50	99	72	1,5
1/5	100	20	15	13	2,7
1/6	100	30	48	44	1,7
17	100	40	80	71	1,7

^{a)} Aldehydausbeute bezogen auf eingesetztes Dodecen.

auf das eingesetzte Olefin. Das Verhältnis von unverzweigtem zu verzweigtem C₁₃-Aldehyd ist mit 1,8 relativ niedrig, läßt sich sicher aber durch Einhaltung höherer P/Rh-Verhältniswerte noch verbessern. Ausbeuteverluste an Hydroformylierungsprodukt treten unter anderem dadurch ein, daß neben der Hydroformylierung in geringem Umfang auch eine Hydrocarboxylierung zu Carbonsäuren abläuft.

Tab. 2 pH-Wert-Abhängigkeit der Zweiphasen-Hydroformylierung von *n*-Dodec-1-en mit dem Rhodiumcarbonyl/Tris(*p*-Phenylpolyglykolether)-phosphan-Katalysatorsystem.

Konstante Reaktionsbedingungen: 100 °C, 50 bar, sonst wie in Tabelle 1

Vers.-Nr.	pH-Wert	Umsatz [%]	% RCHO ^{a)}	<i>n/i</i>
2/1	2,5	32	22	2,1
2/2	4,0	70	55	2,4
2/3	6,5	96	85	1,8
2/4	8,0	68	59	1,7
2/5	11,0	67	60	1,7

^{a)} Aldehydausbeute bezogen auf eingesetztes Dodecen.

Reaktionen, an denen auch eine wäßrige Phase beteiligt ist wie bei der Zweiphasenhydroformylierung, sind in der Regel stark pH-Wert-abhängig [12]. Wir führten die Reaktion daher bei verschiedenen pH-Werten in der wäßrigen Katalysatorphase durch. Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß die Reaktion bei pH-Werten um den Neutralpunkt am günstigsten verläuft.

Die Verwendung verschiedener Lösungsmittel zeigte, daß hiervon nur das *n/i*-Verhältnis im Aldehydgemisch in einem gewissen Umfang beeinflußt wird (vgl. Tab. 3).

Entscheidend für eine auch chemisch-technisch befriedigende Realisierung der Zweiphasen-Hydroformylierung ist die

Tab. 3 Lösungsmiteleinfluß auf die Zweiphasen-Hydroformylierung von *n*-Dodec-1-en mit dem Rhodiumcarbonyl/Tris(*p*-Phenylpolyglykolether)-phosphan-Katalysatorsystem.

Konstante Reaktionsbedingungen: 100°C, 50 bar, $V_{H_2O} V_{LM} : V_{olefin} = 2 : 1 : 1$; übrige Reaktionsbedingungen vgl. Legende zu Tabelle 1.

Vers.-Nr.	Lösungsmittel	Umsatz	% RCHO ^{a)}	<i>n/i</i>
3/1	—	96	84	1,8
3/2	Ethanol	95	83	2,1
3/3	tert. Butanol	96	86	2,8
3/4	Toluol	96	83	3,3

^{a)} Aldehydausbeute bzg auf eingesetztes Dodecen.

verlustfreie Abtrennung und Recyclierung der wäßrigen aktiven Katalysatorlösung in den Prozeß. Nach jeder Reaktion trennte sich das klare Reaktionsprodukt von der rot-braunen, wäßrigen Lösung des Katalysatorkomplexes. Ohne die Produktphase noch weiter zu waschen, setzten wir die abgetrennte Katalysatorlösung wiederholt in die Zweiphasen-Hydroformylierung von *n*-Dodec-1-en ein. Die Ergebnisse der Versuche mit wiederholtem Einsatz der Katalysatorlösung in die

Tab. 4 Ergebnisse eines wiederholten Einsatzes der Rhodiumcarbonyl/Tris(*p*-Phenylpolyglykolether)-phosphan-Katalysatorlösung in die Zweiphasen-Hydroformylierung von *n*-Dodec-1-en.

Konstante Reaktionsbedingungen: 100 °C, 60 bar; übrige Reaktionsbedingungen vgl. Tabelle 1

Vers.-Nr.	Umsatz [%]	% RCHO ^{a)}	<i>n/i</i>
1. Einsatz	96	84	1,8
2. Einsatz	98	88	2,0
3. Einsatz	97	86	1,9
4. Einsatz	94	85	2,1
5. Einsatz	94	82	2,1

^{a)} Aldehydausbeute bzg. auf eingesetztes Dodecen.

Tab. 5 Zweiphasen-Hydroformylierung verschiedener Olefine mit dem Rhodiumcarbonyl/Tris(*p*-Phenylpolyglykolether)-phosphan-Katalysatorsystem.

Konstante Reaktionsbedingungen: 100 °C, 50 bar, kein Lösungsmittel; übrige Reaktionsbedingungen vgl. Tabelle 1.

Vers.-Nr.	Olefin	Umsatz [%]	% RCHO ^{a)}	<i>n/i</i>
5/1	<i>n</i> -Hex-1-en	93	85	1,0
5/2	<i>n</i> -Oct-1-en	91	88	2,8
5/3	Cyclohexen	79	79	—
5/4	Styrol	95	93	0,4

^{a)} Aldehydausbeute bezogen auf eingesetztes Olefin.

Dodecen-Hydroformylierung waren sehr befriedigend: Auch nach fünfmaligem Einsatz zeigte die Katalysatorlösung keinen Aktivitätsverlust (vgl. Tabelle 4).

In weiteren Untersuchungen soll jetzt der Verbleib des Rhodiums spurenanalytisch bis in den ppm- bzw. ppb-Bereich hin verfolgt und z.B. die Notwendigkeit und das Ausmaß einer evtl. Nachwäsche der Produktphase geprüft werden.

Schließlich setzten wir auch noch einige andere Olefine in die Zweiphasen-Hydroformylierung mit dem Rhodiumcarbonyl/TPPP-Katalysatorsystem ein. Selbst mit dem bei der Hydroformylierung sehr wenig reaktiven Cyclohexen wurde ein gutes Ergebnis erzielt, wie die Werte in der Tabelle 5 zeigen.

Diskussion der Ergebnisse

Rhodiumcarbonyl-Komplexe mit neuen, durch Ethoxylierung von Tri-(p-hydroxyphenyl)phosphan erhaltenen, wasserlöslichen, nichtionischen *tert.*-Phosphan-Komplexliganden konnten mit gutem Erfolg in die Zweiphasen-Hydroformylierung höhermolekularer Olefine eingesetzt werden. Die Hydroformylierung höhermolekularer Olefine mit wasserlöslichen Rhodiumcarbonyl/*tert.*-Phosphan-Katalysatorsystemen im wäßrig-organischen Zweiphasensystem gelingt nur, wenn z.B. durch Ampho- oder Kationtenside für eine mizellare Solubilisation der völlig wasserunlöslichen höhermolekularen Olefine in der wäßrigen Katalysatorphase gesorgt wird [3, 4]. Nichtionische Tenside mit einer hydrophilen Polyethylenglykoletherkette können bei der Temperatur der Hydroformylierung (100–140 °C) eine solche Solubilisation nicht mehr bewirken, da in wäßriger Lösung bei der Temperatur des sog. Trübungspunktes eine Entmischung in eine praktisch reine Wasserphase und eine Tensidphase eintritt. Das Niotensid kann also oberhalb dieses in der Regel zwischen 40 und 100 °C liegenden Trübungspunktes keine solubilisierende oder sonstige grenzflächenaktive Wirkung mehr ausüben.

In organischen Medien ist das Niotensid und deshalb auch ein entsprechendes nichtionisches Tensidphosphan jedoch auch oberhalb des Trübungspunktes löslich. Der Rhodiumcarbonyl-Niotensid-phosphan-Komplex geht also oberhalb des Niotensidphosphan-Trübungspunktes in die Olefinphase über und kann hier eine homogen-katalysierte Hydroformylierung bewirken. Bei Abkühlung unter die Temperatur des Trübungspunktes geht das Katalysatorsystem wieder in die wäßrige Phase über und kann so durch einfache Phasentrennung vom Hydroformylierungsprodukt geschieden werden. Auch wenn zur vollständigen Abtrennung des Katalysatorkomplexes bis in den ppm- bzw. ppb-Bereich hinein eine Nachwäsche des Reaktionsproduktes nötig ist, stellt die Schließung des Katalysatorkreislaufs

durch einen einfachen Temperaturswing eine besonders elegante Problemlösung des Katalysatorrecyclings einer homogen-katalysierten Reaktion dar.

Z.J., Y.Y. und H.Z. danken der National Natural Science Foundation of China (NNSFC) und der Foundation of SINOPEC (China) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Literatur

- [1] E. G. Kuntz, *ChemTech* **17** (1987) 570; Fr. Pat. 2 314 910 (1975)
- [2] E. Wiebus, B. Cornils, *Chem.-Ing.-Tech.* **66** (1994) 916
- [3] M. J. H. Russel, *Platinum met. Rev.* **32** (1988) 179 (*Chem. Abstr.* **110** (1989) 1170965s); M. J. H. Russel, B. A. Murrer, DE 3 135 127 (1982)
- [4] B. Fell, D. Leckel, Ch. Schobben, *Fat-Sci. Technol.* **97** (1995) 219
- [5] B. Fell, G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal.* **66** (1991) 143
- [6] T. Okano, M. Yamamoto, T. Noguchi, H. Konishi, *Chem. Lett.* **7** (1982) 977; D. Sinou, Y. Amrani, *J. Mol. Catal.* **24** (1984) 231 und **36** (1986) 319; T. N. Mitchell, K. Heesche-Wagner, *J. Organomet. Chem.* **436** (1992) 43; vgl. auch T. Okano, M. Iwahara, H. Konishi, J. Kiji, *J. Organomet. Chem.* **346** (1988) 267
- [7] H. Lange, *Fette Seifen Anstrichmittel* **70** (1968) 748; N. L. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 5288; H. L. Greenwald, G. L. Brown, *J. Phys. Chem.* **58** (1954) 825
- [8] D. E. Bergbreiter, Li Zhang, V. M. Mariagnanam, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 9295; id. *Adv. Mater.* **7** (1995) 69; vgl. auch I. T. Horvath, J. Rabai, *Science* **266** (1994) 72
- [9] A. Tzschach, E. Nietzsche, *Z. Chem.* **20** (1980) 341
- [10] O. Neunhoeffer, L. Lamza, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2514
- [11] J.P. Arhancet, M.E. Davis, J.S. Merola, B.E. Hanson, *J. Catal.* **121** (1990) 327
- [12] B. Cornils, W. Konkol, H. Bahrmann, DE 3 413 427 (1985), *Chem. Abstr.* **108** (1988) 133848; R. T. Smith, R. K. Ungar, L. T. Sanderson, C.M. Baird, *Organometallics* **2** (1983) 1138; P. Escaffre, A. Thores, P. Kalck, *J. Chem. Soc. Comm.* **1987**, 146

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. B. Fell

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Technischen Hochschule Aachen

D - 52056 Aachen, Germany