

# Die heterogen katalysierte Co-oligomerisation von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> mit immobilisierten Palladiumkomplexen<sup>1</sup>

Nancy Holzhey, Stephan Pitter<sup>\*</sup>, Eckhard Dinjus<sup>2</sup>

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO<sub>2</sub>-Chemie" an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Lessingstraße 12, 07743 Jena, Germany

Eingegangen 27 Dezember 1996; hergesehen 9 Januar 1997

## Abstract

Immobilized catalysts prepared from [Pd(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)] (**5**) and polymer bound phosphines **4a–c** are used to catalyse C,C coupling reactions of carbon dioxide and any organic co-substrate for the first time in a heterogeneous way. These phosphines, synthesised from chloromethylated polystyrene, are characterised by their elemental analysis data and NMR spectra. The immobilized catalyst from polymer **4a** and **5** catalyses the formation of the δ-lactone 2-ethylidene-6-heptene-5-olid (**1**). With low reaction rates, up to 72% selectivity to **1** is observed. These catalysts can be used in multiple reactions. In an analogous procedure using polymer **4b**, the synthesis of C<sub>17</sub> carboxylic esters is successful.

## Zusammenfassung

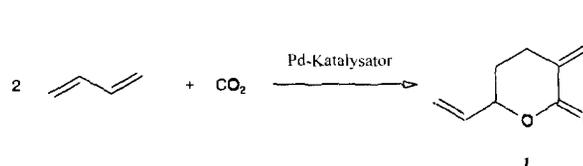
Mit immobilisierten Katalysatoren aus polymergebundenen Phosphinen und [Pd(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)] (**5**) werden erstmals heterogen katalytische C,C-Verknüpfungsreaktionen zwischen Kohlendioxid und einem organischen Cosubstrat ermöglicht. Die in dieser Arbeit eingesetzten Phosphine werden ausgehend von chlormethyliertem Polystyrol synthetisiert und durch ihre elementaranalytischen Zusammensetzungen und ihre NMR-Spektren charakterisiert. Immobilisierte Katalysatoren aus Polymer **4a** und **5** katalysieren die Bildung des δ-Lactons 2-Etyliden-hepten-5-olid (**1**). Bei geringen Reaktionsgeschwindigkeiten wird bis zu 72% Selektivität an **1** erzielt. Diese Katalysatoren lassen sich mehrfach wiederverwenden. Bei analoger Vorgehensweise gelingt durch den Einsatz des Polymers **4b** die katalytische Synthese von C<sub>17</sub>-Carbonsäureestern als Kopplungsprodukte. © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** Carbon dioxide; Co-oligomerisation; Immobilized catalyst; Polymer phosphines

## 1. Einleitung

In einer Vielzahl von Synthesen ist der Vorteil homogener Katalysatoren hinsichtlich der Umsatzraten und Produktselektivitäten gegenüber heterogenen Katalysatoren unbestritten. Gleichwohl ist deren industrielle Bedeutung, abgesehen von speziellen Polymerisationskatalysatoren [1], eher von untergeordneter Bedeutung geblieben. Die genannten Vorteile werden durch Probleme, wie die Abtrennung des Katalysators und

dessen Wiederverwendbarkeit, die Verunreinigung von Produkten mit Katalysatorrückständen und die zum Teil aufwendigen Synthesen zur Herstellung der Katalysatoren, wieder aufgehoben. Immobilisierte Katalysatoren, die Vorteile von homogenen und heterogenen Katalysatoren vereinen, stellen insofern eine interessante Alternative dar [2–7]. Durch die Verankerung an einem festen, polymeren Träger, bleiben die reaktiven Eigenschaften des ursprünglichen Katalysators er-

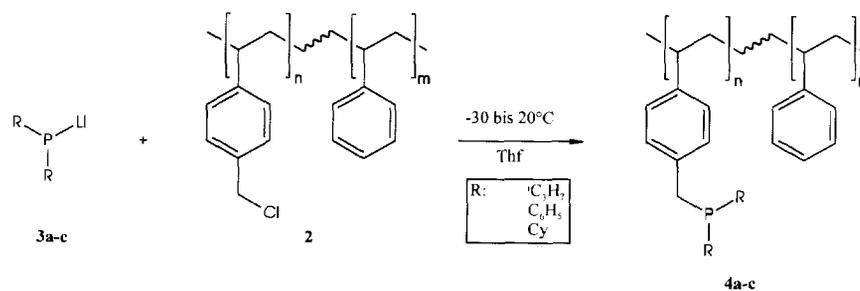


Schema 1. Katalytische Co-oligomerisation von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> zu **1**.

<sup>\*</sup> Corresponding author.

<sup>1</sup> Dedicated to Professor Gottfried Huttner on the occasion of his 60th birthday.

<sup>2</sup> Anschrift: Professor Dr. E. Dinjus, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie/CPV, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany.



Schema 2. Synthese der polymergebundenen Phosphine **4a-c**.

halten. Auf molekularer Ebene ist so ein gezieltes Design der unmittelbaren Umgebung katalytisch aktiver Zentren möglich.

Unser Interesse gilt der katalytischen Co-oligomerisation von 1,3-Butadien und Kohlendioxid zu 2-Ethyliden-hepten-5-olid (**1**) (Schema 1) [8–13]. Das Prinzip dieser Reaktion und die Bildung weiterer Koppelungsprodukte in Abhängigkeit von den eingesetzten Katalysatoren ist für die homogene Katalyse mittlerweile gut untersucht<sup>3</sup>. Wir waren insbesondere daran interessiert, verfahrenstechnische Verbesserungen für die Synthese von **1** auf der Basis spezieller Katalysatoren zu finden, da dieses Produkt für eine industrielle Nutzung als Feinchemikalie geeignet erscheint [14].

Homogene Katalysatoren, in denen Phosphinoalkylnitrilliganden an ein Palladiumzentrum koordinieren, ermöglichen die solvensfreie Synthese von **1** ohne weitere Co-Katalysatoren [15]. Bei dieser Studie zeigte sich, daß auch nach vollständiger Umsetzung des Butadiens noch aktiver Katalysator in Lösung vorhanden war [14]. Es schien uns deswegen sinnvoll, zu untersuchen, ob prinzipiell eine Übertragung der Eigenschaften auf äquivalente immobilisierte Katalysatoren möglich ist. Bislang waren Versuche zu einer heterogenen katalytischen Reaktionsführung nicht erfolgreich [16]. Im Folgenden berichten wir über die Entwicklung geeigneter Katalysatoren mit polymergebundenen Phosphinliganden für die Co-oligomerisation von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub>.

## 2. Ergebnisse

Es ist bekannt, daß in situ-Katalysatoren, bestehend aus einer Palladium(II)-Vorstufe und Phosphinen mit sterisch anspruchsvollen Alkylresten, in der kataly-

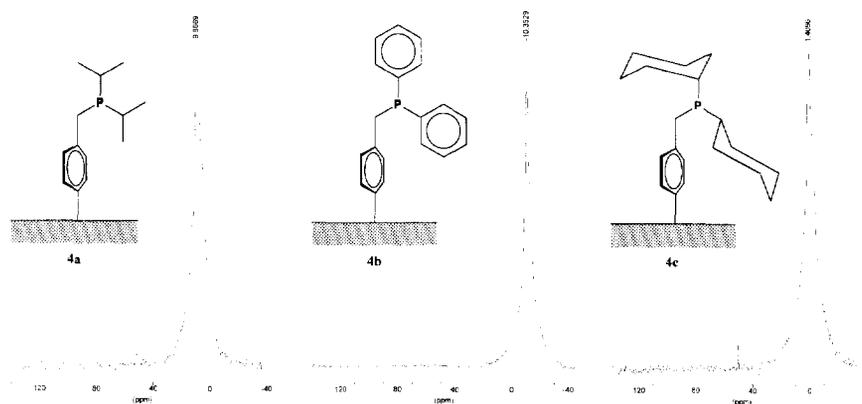
tischen Umsetzung von Butadien mit CO<sub>2</sub> zu hohen Selektivitäten an **1** führen [17] (siehe auch [4] bis [7]). Die Immobilisierung solcher Katalysatoren, die eine einfache Aufarbeitung und Wiederverwendung ermöglichen würde, wollten wir nun erreichen, indem ausgehend von polymergebundenen Phosphinliganden in gleicher Weise in situ-Systeme herstellen. Polymergebundene Phosphine werden seit etwa 25 Jahren vielfach für die Darstellung von Katalysatoren eingesetzt [18–20]. Aufbauend auf bereits bekannte Synthesestrategien schien uns die Verwendung von Polymeren auf Polystyrolbasis sinnvoll.

Chlormethyliertes Polystyrol (**2**), das als ‘Merrifield-Harz’ erfolgreich in der Synthese von Polypeptiden eingesetzt wird [21], ist für diese Zwecke ein leicht verfügbares Edukt. Die Umsetzung mit Lithiumdiarylphosphiden zu polymergebundenen Phosphinen ist schon lange bekannt [3,4,22] und kann in analoger Weise mit Dialkylphosphiden durchgeführt werden (Schema 2).

Mit Lithiumdiisopropylphosphid (**3a**) und Lithiumdicyclohexylphosphid (**3b**) werden die farblosen Polymere **4a** und **4b** erhalten, deren makroskopische Eigenschaften – Partikelgröße, Quellfähigkeit und Schüttfähigkeit – im wesentlichen dem ‘Merrifield-Harz’ gleichen. Statistisch ist in etwa jede fünfte Styroleinheit im Polymer mit einer Phosphineinheit funktionalisiert. Der elementaranalytisch bestimmte Restchlorgehalt resultiert aus partiellen kernsubstituierten Chlorfunktionen des Edukts. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von in geeigneten Lösungsmitteln gequollenen Polymeren, die von Naaktgeboren et al. eingeführt [23] und später unter anderem auch von Blümel et al. [24] zur Charakterisierung von polymergebundenen Phosphinen auf Kieselgelbasis genutzt wurde, ist eine sehr effiziente analytische Bestimmungsmethode.

Wir finden, daß die <sup>31</sup>P-Resonanzen gegenüber vergleichbaren löslichen Phosphinen kaum verschoben erscheinen (Abb. 1). Dies trifft auch auf das zu Vergleichszwecke hergestellte Diphenylphosphinomethyl-funktionalisierte Polymer **4c** zu (die <sup>31</sup>P-Resonanz (CDCl<sub>3</sub>) für (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ist mit –10.3 ppm angegeben [3,25]). Mit Halbwertsbreiten der

<sup>3</sup> Es entstehen Produkte der formalen Zusammensetzung C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, die je nach Reaktionsbedingungen und Art des verwendeten Katalysators  $\gamma$ - bzw.  $\delta$ -Lactone oder verzweigte Nonatriencarbonsäuren sind. Weitere Produkte der Zusammensetzung C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> wurden als Octadienylester der Nonatriencarbonsäuren identifiziert (vgl. [11] und dort zit. Lit.).

Abb. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4a–c** in  $\text{D}_6$ -Benzol bei 298 K.

Signale zwischen 370 und 580 Hz läßt sich in jedem Fall eine Unterscheidung zu polymeren Phosphinoxiden treffen und gibt daher raschen Aufschluß über den Erfolg einer Synthese, ohne daß mit höherem Aufwand ein CP-MAS-NMR-Spektrum aufgezeichnet werden muß.

Aus eigenen Erfahrungen zum Design verbesserter homogener Katalysatoren war bekannt, daß  $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  (**5**) am besten geeignet ist, um mit unterschiedlichen Phosphinen effiziente 'in situ'-Katalysatoren für die Synthese von **1** zu bilden [26]. Die weithin akzeptierte Ansicht, daß dabei Palladium(0)-Spezies gebildet werden, wird hier offenbar durch die Eliminierung von Cyclopentadienyl und Allylradikalen, die anschließend untereinander rekombinieren, begünstigt [27–29]. Mit den Polymeren **4a–c** haben wir in analoger Weise 'in situ'-Systeme hergestellt und diese für die Co-oligomerisation von Butadien und  $\text{CO}_2$  eingesetzt. Alternativ dazu haben wir mit dem Polymer **4a** einen Katalysator vorpräpariert, isoliert und anschließend im katalytischen Experiment eingesetzt.

Beide Katalysatortypen ermöglichen die Synthese von **1** und stellen somit die ersten heterogenen Katalysatoren

für diese Reaktion dar. Die Tabellen 1 und 2 zeigen die Resultate hinsichtlich der Umsatzraten von 1,3-Butadien und der Selektivität in der Bildung von **1**.

Die Analyse von Reaktionslösungen ergaben nach Abtrennung der Katalysatoren jeweils keinen meßbaren Palladiumgehalt, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Umsetzung tatsächlich heterogen und nicht etwa durch 'ausgeblutete' gelöste Palladiumspezies katalysiert wird.

Für entsprechende homogene Palladiumkatalysatoren war bekannt, daß mit Arylphosphinen als Liganden nur geringe Mengen an **1**, jedoch in größeren Mengen ein Gemisch aus 4:1 Kopplungsprodukten erhalten wird<sup>3</sup>. Diese Beobachtung wird auch bei Einsatz des polymergebundenen Phosphins **4b** gemacht (Tabelle 2): Es entstehen hauptsächlich  $\text{C}_{17}$ -Carbonsäureester neben geringen Anteilen von Butadien-Oligomeren (vgl. Experimentelles, kein  $\text{C}_9$ -Produkt!). Dies führt zu dem Schluß, daß durch die Wahl geeigneter Phosphorständiger Substituenten auch bei immobilisierten Katalysatoren gezielt die Produktbildung beeinflusst werden kann.

Für Katalysatoren mit dem polymergebundenem

Tabelle 1

Co-oligomerisation mit Katalysator  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$  (**5**)/polymergebundenes Phosphin **4a**, 16 h, 70 °C (vgl. Experimentelles).

Anzahl vorübergehender Versuche mit gleichem Katalysator	% Umsatz (1,3-Butadien) <sup>a</sup>		% Selektivität ( <b>1</b> )	
	'in situ'-Katalysator	vorpräparierter Katalysator	'in situ'-Katalysator	vorpräparierter Katalysator
0	> 12.9	> 24.7	59	56
1	> 7.3	> 10.3	65	68
2	> 5.6	> 7.2	66	72
3	> 5.8	> 6.4	67	71
4	> 5.0	> 5.0	64	66

<sup>a</sup> Bezogen auf eine Stoffbilanz entsprechend Schema 1. Tatsächlich liegen die Umsätze höher, da eine Vielzahl von Produkten der Zusammensetzungen  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  und  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$  in jeweils kleinen Mengen gebildet werden.

Tabelle 2

Co-oligomerisation mit Katalysator  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$  (**5**)/polymergebundenen Phosphinen, 70 °C (vgl. Experimentelles).

Katalysator	<i>t</i> [h]	% Umsatz (1,3-Butadien) <sup>a</sup>	% Selektivität ( <b>1</b> )
<b>5/4a</b> 'in situ'	232	> 50.1	38
<b>5/4a</b> 'vorpräpariert'	232	> 49.9	37
<b>5/4b</b> 'in situ'	16	> 44.7/52.3 <sup>b</sup>	< 1 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Vgl. Fußnote Tabelle 1.

<sup>b</sup> Zweiter Wert ist bezogen auf eine Stoffbilanz Butadien/CO<sub>2</sub> (4/1).

<sup>c</sup> Hauptsächlich Produkte der Zusammensetzung C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (siehe Experimentelles).

Phosphin **4a** wurde geprüft, ob sie nach der Abtrennung vom Reaktionsgemisch weiterhin aktiv waren. In bis zu fünf aufeinanderfolgenden Einsätzen erwiesen sie sich als hoch selektiv für die Bildung von **1** (Tabelle 1, Abb. 2).

Die Aktivität eines getrennt synthetisierten und isolierten (vorpräparierten) Katalysators ist anfangs annähernd zweimal höher als die eines 'in situ'-Katalysators. Nach mehreren Verwendungen werden im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen gleiche Werte für Aktivität und Selektivität erreicht, unabhängig von der Darstellungsweise des Katalysators. Die beobachtete Aktivitätsabnahme hat ihre Ursache vermutlich in der magnetischen Rührung des Reaktorinhalts, wobei der feste Katalysator im Verlauf mehrerer Einsätze pulverisiert wird und sein Quellvermögen teilweise verliert.

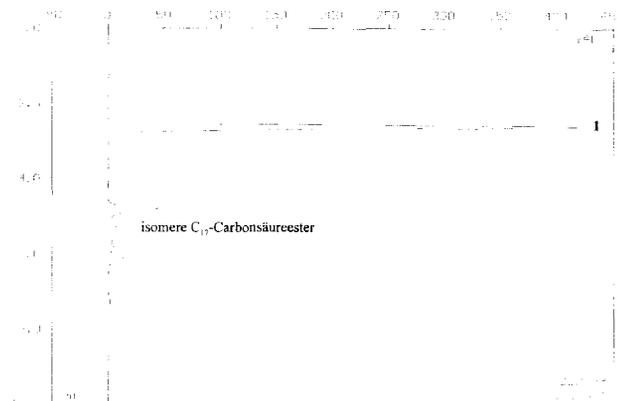
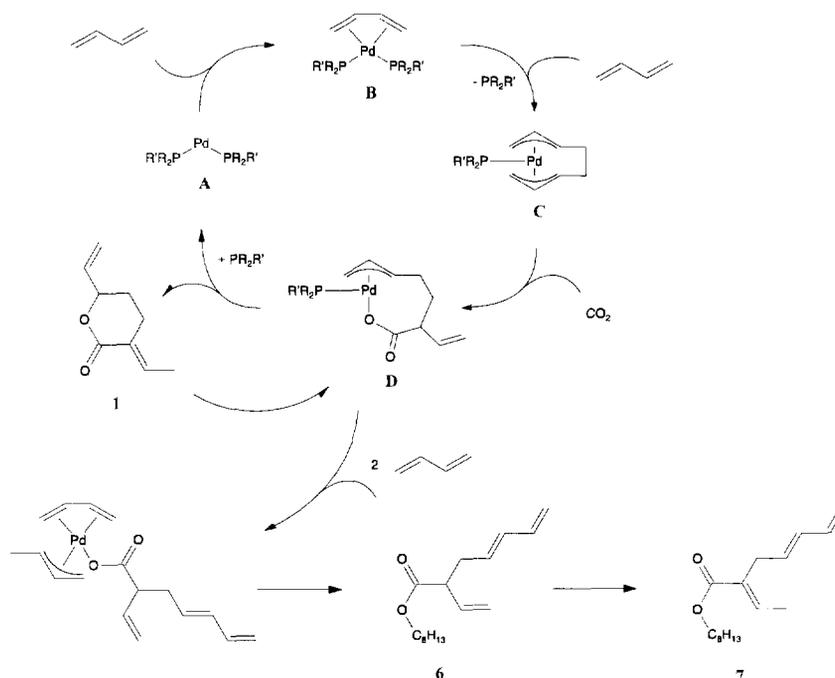


Abb. 2. HPLC des Reaktionsproduktes der Co-oligomerisation nach 4. Wiederverwendung des 'in situ'-Katalysators  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$  (**5**)/**4a**.

Die hohe Selektivität zum  $\delta$ -Lacton **1** (siehe auch Abb. 2) bleibt weitgehend unbeeinflusst.

In Langzeitreaktionen (Tabelle 2) finden wir eine Abnahme in der Selektivität zu **1** um etwa 30%. Für die homogen katalytischen Umsetzungen postuliert Behr, daß die C,C-verknüpfende reduktive Eliminierung von **1** aus dem Metallacarboxylatokomplex **D** (Schema 3) reversibel ist [30], und durch Insertion zweier weiterer Moleküle Butadien, irreversibel die Nonatriencarbonsäureester **6** und **7** gebildet werden. Wir vermuten, daß diese Nebenreaktion bei den notwendigerweise langen Reaktionszeiten für die heterogene katalytische Durchführung den Grund für die geringere Selektivität zu **1** bildet (Tabelle 2).



Schema 3. Mechanismus der katalytischen Co-oligomerisation von 1,3-Butadien und Kohlendioxid.

### 3. Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet und frisch destilliert eingesetzt.  ${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ,  $\text{CH}_3\text{Li}$ ,  $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ , 1,3-Butadien und  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  sind kommerziell erhältlich. Als polymeres Trägermaterial wurde chlormethyliertes Polystyrol (Merck-Schuchardt), vernetzt mit 2% Divinylbenzol und einem Chlorgehalt von 5.2%, eingesetzt. Vor seiner Verwendung wurde es zwei Tage bei 90 °C und  $10^{-5}$  mbar getrocknet.  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PH}$  und  $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  (**5**) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [31,32]. Kohlendioxid (4.8) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Die NMR-Spektren wurden auf einem Spektrometer Bruker AC 200 bei 298 K aufgenommen;  ${}^{31}\text{P}$ : 81.00 MHz, externer Standard durch 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Angaben in ppm. Für HPLC-Messungen wurde ein Gerät der Firma Gynkotek (M480P/UVD340S, Detektion bei 220 nm) mit einer  $\text{C}_{18}$ -Phase ( $25 \times 0.4 \text{ cm}^2$ ), Eluent Acetonitril/Wasser (90/10) eingesetzt. Die IR-Spektren (KBr-Preßlinge) wurden auf einem FTIR-Spektrometer 16-PC der Firma Perkin-Elmer aufgezeichnet.

#### 3.1. Synthesen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von chlormethyliertem Polystyrol mit den Lithiumphosphiden **3a–c**.

Die Lösungen der jeweiligen Phosphide werden vor jeder Umsetzung frisch bereit. Dazu werden in einer typischen Reaktion zu einer Lösung von 12.7 mmol des entsprechenden Phosphins in 20 ml Tetrahydrofuran bei  $-20^\circ\text{C}$  12.7 mmol Methylithium (1.6 N in Diethylether), bzw. 12.7 mmol Butyllithium (1.6 N in  ${}^n\text{Hexan}$ ) bei Verwendung von Diphenylphosphin, zugegeben. Danach wird die Reaktionslösung innerhalb von 2 h auf 25 °C erwärmt. Via Teflonkanüle wird die Phosphidlösung unter kräftigem Rühren zur Mischung von 4.3 g des Merrifield-Polymers (bei 5.2% Chlorgehalt entsprechend 6.35 mmol gebundenem Chlor) in 50 ml Tetrahydrofuran unter anfänglicher Kühlung ( $-20^\circ\text{C}$ ) zugegeben. Anschließend wird 72 h bei 25 °C weitergerührt. Zur Zerstörung des überschüssigen Phosphids wird nun etwas Methanol zugegeben. Der polymere Feststoff wird abfiltriert und mit jeweils 50 ml Methanol/Chloroform-Gemischen (2:3, 3:1 und 9:1) und Tetrahydrofuran gewaschen. Die polymergebundenen Phosphine werden im Ölpumpenvakuum ( $< 1 \text{ mbar}$ ) bei 60 °C vorgetrocknet. Zur Entfernung von Lösungsmittelresten werden die Produkte anschließend im Hochvakuum ( $2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ), ebenfalls bei 60 °C, getrocknet. Die Verbindungen **4a–c** werden als farblose, in gängigen Lösungsmitteln unlösliche Feststoffe

erhalten. In aromatischen Lösungsmitteln und in Tetrahydrofuran zeigen sie ein ausgeprägtes Quellverhalten.

**4a.** Elementaranalyse (% gefunden): C, 85.84; H, 8.68; Cl, 0.51; P, 4.53.  ${}^{31}\text{P-NMR}$  [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ] +9.9, IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 542 (m), 698 (vs), 758 (s), 839 (w) [ $\nu_{\text{P-C}}$ ], 1028 (m), 1179 (w), 1452 (s), 1493 (s), 1510 (m), 1602 (m), 2850 (m), 2923 (vs), 3025 (s), 3059 (m).

**4b.** Elementaranalyse (% gefunden): C, 87.40; H, 7.45; Cl, 0.52; P, 3.78.  ${}^{31}\text{P-NMR}$  [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ] –10.4, IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 540 (m), 696 (vs), 738 (s), 839 (w) [ $\nu_{\text{P-C}}$ ], 1026 (w), 1433 (m) [ $\nu_{\text{P-C(Phenyl)}}$ ], 1452 (s), 1493 (s), 1601 (m), 2849 (m), 2920 (s), 3024 (m), 3058 (m).

**4c.** Elementaranalyse (% gefunden): C, 86.36; H, 8.67; Cl, 0.42; P, 3.62.  ${}^{31}\text{P-NMR}$  [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ] +1.4, IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 540 (s), 698 (vs), 758 (s), 837 (m) [ $\nu_{\text{P-C}}$ ], 1028 (m), 1177 (m), 1449 (vs), 1493 (vs), 1510 (m), 1602 (s), 2850 (s), 2918 (vs), 3025 (s), 3059 (s).

#### 3.2. Durchführung der Katalysen

Die Katalysen werden in einem 250 ml Edelstahlautoklaven, ausgestattet mit Einlaßventilen für Schutzgas und  $\text{CO}_2$ , Manometer, Magnetrührer und Innenthermometer, durchgeführt. Die angegebenen Temperaturen werden durch ein Öl-Heizbad erreicht.

Katalysen mit 'in situ'-Katalysatoren: 227.6 mg des polymeren Liganden **4a** ( $\cong 0.333 \text{ mmol}$  gebundenem Phosphor) werden in 20 ml Acetonitril aufgeschlämmt und mittels einer Teflonkanüle in den Autoklaven überführt. Anschließend werden 36.8 mg  $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  (**5**) (0.173 mmol) gelöst in 10 ml Acetonitril ebenfalls via Teflonkanüle zugegeben. Nach Abkühlen des Autoklaven auf  $-30^\circ\text{C}$  werden 13.5 g 1,3-Butadien (0.25 mmol) über eine Edelstahlleitung einkondensiert. Der Autoklav wird auf 25 °C erwärmt. Anschließend werden 13.2 g  $\text{CO}_2$  (0.3 mol) aufgepreßt. Die Massen von  $\text{CO}_2$  und Butadien werden per Differenzwägung des Reaktors bestimmt. Der Autoklav wird auf 70 °C temperiert und mit 500 Umdrehungen/min gerührt. Nach 16 h Reaktionsdauer wird der Reaktor außerhalb des Ölbad auf 25 °C abgekühlt und der Überdruck innerhalb von 30 min abgelassen. Die gelbe Reaktionslösung wird per Filtration über eine Fritte vom polymeren Katalysator abgetrennt. Nach Einengen der Reaktionslösung bei 40 °C im Ölpumpenvakuum wird das Rohprodukt ausgewogen und die Ausbeute an **1** mittels HPLC (Tabelle 1 und 2, Abb. 2) bestimmt. Der abgetrennte Katalysator wird bei 25 °C im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit und kann für weitere Katalysen verwendet werden.

Vorpräparation eines immobilisierten Katalysators: Zu 227.6 mg des polymeren Liganden **4a** ( $\cong 0.333 \text{ mmol}$  gebundenem Phosphor) in 20 ml Acetonitril werden unter kräftigem Rühren bei 25 °C 36.8 mg  $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  (**5**) (0.173 mmol) gelöst in 10 ml Acetonitril zugegeben. Die Reaktionsmischung wird vier

Stunden bei 60 °C erhitzt. Anschließend wird auf 25 °C abgekühlt, der Katalysator abfiltriert und fünfmal mit jeweils 25 ml Acetonitril gewaschen. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum erhält man einen dunkelbraunen Feststoff.

Katalysen mit vorpräparierten oder recycelten Katalysatoren: Die Durchführung erfolgt analog der oben beschriebenen Vorgehensweise, mit dem Unterschied, daß der isolierte heterogene Katalysator in der Gesamtmenge von 30 ml Acetonitril aufgenommen wird.

Katalyse mit 'in situ'-Katalysator aus **4b**: Analog der oben beschriebenen Vorgehensweise werden 1.282 g **2b** ( $\cong 1.56$  mmol gebundenem Phosphor bei einem Phosphorgehalt von 3.78%), 175.1 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.78 mmol), 15.5 g 1,3-Butadien (0.29 mol) und 12.7 g CO<sub>2</sub> (0.29 mol) in 15 ml Tetrahydrofuran eingesetzt. Nach 16 h bei 70 °C werden 8.50 g Rohprodukt erhalten, überwiegend Nonatriencarbonsäureester der Zusammensetzung C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, die mittels GC-MS sicher identifiziert werden<sup>3</sup>.

#### 4. Ausblick

Die einführende Studie zur Immobilisierung von Palladiumkatalysatoren für die Co-oligomerisation von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> zeigt, daß diese auf einfache Weise an einer Polystyrolmatrix aufgebaut werden können. Die so erhaltenen Katalysatoren zeigen erwartungsgemäß eine gegenüber vergleichbaren homogenen Katalysatoren verminderte Aktivität. Trotz einer noch nicht im Detail optimierten Reaktionsführung werden, auch bei wiederholter Verwendung der Katalysatoren, hervorragende Selektivitäten erzielt. Nachdem die prinzipielle Anwendbarkeit des 'Immobilisierungs-Konzeptes' für diese Reaktion gezeigt ist, wird in folgenden Untersuchungen neben der Verbesserung der experimentellen Vorgehensweise und der Untersuchung der Katalysatoren mit Oberflächenmethoden insbesondere der kinetische Verlauf der heterogenen Katalyse zu klären sein. Hierüber werden wir in Kürze berichten.

#### Dank

Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft und dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie für die finanzielle

Unterstützung dieser Arbeit. Wir bedanken uns ebenfalls bei der Belegschaft des mikroanalytischen Laboratoriums des Instituts für Organische und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die Durchführung der Elementaranalysen, sowie bei M. Nauck und A. Wiedenroth für ihre engagierte Mitarbeit.

#### Literaturverzeichnis

- [1] J. Okuda, Nachr. Chem. Tech. Lab. 41 (1993) 8.
- [2] P. Panster, S. Wieland, in B. Cornhils, W.A. Hermann (Eds.), Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, VCH, Weinheim, 1996, pp. 605–624 und dort zit. Lit.
- [3] M. Michalska, D.E. Webster, CHEMTECH (1975) 117.
- [4] Y. Chauvin, D. Commereuc, F. Dawans, Progr. Polym. Sci. 5 (1977) 95.
- [5] D.D. Whitehurst, CHEMTECH (1980) 44.
- [6] U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, Angew. Chem. 98 (1986) 237.
- [7] J. Blümel, GIT Fachz. Lab. 10 (1996) 963.
- [8] Y. Sasaki, Y. Inoue, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1976) 605.
- [9] D. Walther, Nachr. Chem. Tech. Lab. 40 (1992) 37.
- [10] A. Behr, Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes, Verlag Chemie, Weinheim (1988) 106 ff. und dort zit. Lit.
- [11] P. Braunstein, D. Maft, D. Nobel, Chem. Rev. 88 (1988) 747.
- [12] A. Behr, Angew. Chem. 100 (1988) 681; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 27 (1988) 661.
- [13] D. Walther, Coord. Chem. Rev. 79 (1987) 135.
- [14] S. Pitter, unveröffentlichte Resultate.
- [15] S. Pitter, E. Dinjus, J. Mol. Cat., zur Veröffentlichung eingereicht.
- [16] K.-D. Juszak, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1984, p. 34.
- [17] E. Dinjus, W. Leitner, Appl. Organomet. Chem. 9 (1995) 543.
- [18] R.H. Grubbs, L.C. Kroll, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 3062.
- [19] M. Capka, P. Svoboda, M. Cerny, J. Heflejs, Tetrahedron Lett. (1971) 4787.
- [20] J.P. Collmann, L.J. Hegedus, M.P. Cooke, J.R. Norton, G. Dolcetti, D.N. Marquardt, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 1789.
- [21] R.B. Merrifield, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 2149.
- [22] K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, R.C. Pitkethly, P.J. Robinson, J. Organomet. Chem. 87 (1975) 1189.
- [23] A.J. Naaktgeboren, R.J.M. Nolte, W. Drenth, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 3350.
- [24] K.D. Behringer, J. Blümel, Z. Naturforsch. 50b (1995) 1723.
- [25] J.A. van Doorn, N. Meijboom, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 111 (1992) 170.
- [26] S. Pitter, E. Dinjus, B. Jung, H. Görls, Z. Naturforsch. 51b (1996) 934.
- [27] G. Parker, H. Werner, Helv. Chim. Acta 56 (1973) 2819.
- [28] H. Werner, A. Kühn, Chem. Ber. 113 (1980) 2291.
- [29] P. Leoni, M. Pasquali, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, A.P. Minoja, J. Organomet. Chem. 488 (1995) 39.
- [30] A. Behr, K.-D. Juszak, J. Organomet. Chem. 255 (1983) 574.
- [31] K. Issleib, F. Krech, J. Organomet. Chem. 13 (1968) 283.
- [32] Y. Tatsuno, T. Yoshida, S. Otsuka, Inorg. Synth. 19 (1979) 220.