

Zur Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
-Fachbereich 1-
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Jörg Zimmermann

aus Daufenbach / Neuwied

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Wilhelm Keim
 Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Walter Leitner

Tag der mündlichen Prüfung: 07.08.2002

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 1999 bis März 2002 am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Universitätsprofessor em. Dr. rer. nat. Wilhelm Keim, danke ich herzlich für seine mir stets gewährte Unterstützung und für die Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen.

Herrn Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Walter Leitner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Igor Tkatchenko und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die stets herzliche Gastfreundlichkeit in Frankreich.

Für seine hervorragende Betreuung im Rahmen des *ionic liquid*-Seminars und vorallem für die stets durch Vertrauen geprägte Zusammenarbeit danke ich Herrn Dr. rer. nat. Peter Wasserscheid.

Ich danke meinem Laborkollegen Herrn Ludger Stubs für die Unterstützung meiner Laborarbeit. In erster Linie jedoch bleibt mir das herzliche Arbeitsklima und der unkonventionelle Gedankenaustausch in Erinnerung.

Für die kollegiale Zusammenarbeit, die freundliche Atmosphäre und die vielen Anregungen danke ich Herrn Stefan Bahn Müller und den hier nicht namentlich erwähnten Arbeitskreismitgliedern und den Mitgliedern des Arbeitskreises um Herrn Universitätsprofessor Dr. Ing. Andreas Jess.

Für ihre tatkräftige Unterstützung danke ich allen Institutsangehörigen. Insbesondere gilt mein Dank den Mitarbeitern der GC-Abteilung.

Für ihre engagierte Mitarbeit danke ich meinen Forschungsstudenten Frau Anemie Monami, Herrn Jörg Gries, Herrn Jean-Lück Müller und Herrn Nicki Förster sowie den Auszubildenden Frau Manuela Weidenhaupt, Frau Saskia Becker, Herrn Christoph Theß und Herrn Björn Sommer.

*„...Das ich erkenne, was die Welt
im Innersten zusammenhält,...“*

Goethes Faust

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder präsentiert:

„Pd-catalysed Dimerisation of Methylacrylate Using Ionic Liquids“, *Anwendung ionischer Flüssigkeiten*, November **2001**, Rostock, Vortrag.

J. Zimmermann, P. Wasserscheid, I. Tkatchenko, S. Stutzmann, „Biphasic dimerisation of methylacrylate–immobilisation and stabilisation of cationic Pd-catalysts in ionic liquids by an ammoniumphosphine ligand“, *Chem. Commun.* **2002**, 760.

J. Zimmermann, I. Tkatchenko, P. Wasserscheid: „Mono- and Bidentate Phosphine Ligands in the Palladium Catalysed Methylacrylate Dimerization“, *Adv. Synth. Cat.* **2002**, angenommen.

M. Picquet, S. Stutzmann, I. Tommasi, I. Tkatchenko, P. Wasserscheid, J. Zimmermann: „Dimerisation of Acrylates with Cationic Palladium Complexes Trapped in Ionic Liquids“, *International Symposium on Homogeneous Catalysis*, September **2002**, Tarragona, Poster.

P. Wasserscheid, J. Zimmermann, I. Tkatchenko, M. Picquet, S. Stutzmann, I. Tommasi: “Biphasic Pd-catalysed Dimerisation of Methyl Acrylate Using an Ionic Liquid Catalyst Layer”, *Green Solvents for Catalysis - Environmentally Benign Reaction Media*, Oktober **2002**, Bruchsal, Poster.

I Inhaltsverzeichnis

I Inhaltsverzeichnis.....	I
II Abkürzungsverzeichnis.....	VII
1 Einleitung	1
2 Allgemeiner Teil.....	3
2.1 Die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester aus dem Blickwinkel der Technischen Chemie	3
2.1.1 Die Darstellung des Acrylsäuremethylesters	3
2.1.1.1 Direktoxidation von Propen	3
2.1.1.2 Der Methylester der Acrylsäure	4
2.1.2 Die Darstellung der Adipinsäure	5
2.1.2.1 Die zweistufige Oxidation von Cyclohexan.....	5
2.1.3 Konservative und alternative Synthese von Adipinsäure.....	6
2.2 Die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester.....	8
2.2.1 Die wichtigsten Katalysatorsysteme	9
2.2.2 Die Dimerisierung unter Palladiumkatalyse.....	13
2.2.2.1 Der Metallhydridmechanismus	14
2.2.2.2 Der Mechanismus der oxidativen Kupplung.....	15
2.2.2.3 Der Vinylpalladium-Mechanismus	18
2.2.2.4 Polymerisation von Acrylsäuremethylester durch Palladiumverbindungen	19
2.3 Ionische Flüssigkeiten	20
2.3.1 Geschichtliche Entwicklung.....	20
2.4 Palladiumkatalyse in ionischen Flüssigkeiten.....	22
2.4.1 Heck-Reaktion.....	22
2.4.1.1 Phosphinfreie Heck-Reaktion.....	22
2.4.1.2 Reaktion von Arylchloriden	23
2.4.1.3 Carbene als Liganden	23
2.4.1.4 Dreiphasige Reaktionsführung	24
2.4.1.5 Heck-Reaktion mit elektronenreichen Olefinen.....	24
2.4.2 Dimerisierung von Butadien	25
2.4.3 Telomerisierung.....	25
2.4.4 Alkoxycarbonylierung.....	26
2.4.5 Allylierung C-H-acider Verbindungen.....	27
2.4.5.1 Trost-Tsuji-Kupplung.....	27

2.4.6 Suzuki-Kreuzkupplung.....	28
2.4.7 Negishi-Kreuzkupplung	28
2.4.8 Stille-Kupplung	29
2.4.9 Hydrierung.....	29
2.5 Zweiphasenkatalyse.....	30
2.5.1 Wasser	31
2.5.2 Polyether.....	33
2.5.3 Perfluorierte Verbindungen.....	34
2.5.4 Ionische Flüssigkeiten	35
2.5.4 Lösungsmittelkonzepte im Vergleich.....	37
2.6 Aufgabenstellung.....	38
3 Versuchsergebnisse und Diskussion	39
3.1 Bestimmung der isomeren Produkte	40
3.2 Variation der Präkatalysatoren	41
3.2.1 Dimerisierung unter Rhodiumkatalyse.....	41
3.2.1.1 Variation der Säure.....	41
3.2.1.2 Variation der Rhodiumkatalysatoren.....	43
3.2.2 Dimerisierung unter Katalyse der Gruppe-10-Metalle.....	44
3.2.3 Palladiumkatalysatoren	46
3.2.4 Dimerisierung unter Katalyse weiterer Metalle	47
3.2.5 Zusammenfassung des Kapitels 3.2	48
3.3 Palladium-katalysierte Reaktion mit einzähnigen Liganden.....	49
3.3.1 Die <i>Tkatchenko</i> -Systeme	49
3.3.2 Michael-artige Reaktion von Hydrophosphoniumsalzen	50
3.3.3 Auswirkungen der Michael-artigen Reaktion auf die Katalyse	56
3.3.4 Konzentration des Liganden.....	58
3.3.5 Einzähnige Phosphinliganden	59
3.3.6 Langzeit-Verhalten des katalytischen Systems	62
3.3.7 Produktinhibierung.....	65
3.3.8 Zusatz von Salzen und Lewis-Säuren	66
3.3.9 Variation der Säure.....	67
3.3.10 Einzähnige Arsinliganden	69
3.3.11 Zusammenfassung des Kapitels 3.3	70
3.4 Palladium-katalysierte Dimerisierung in ionischen Flüssigkeiten.....	72

3.4.1 Synthese ionischer Flüssigkeiten.....	72
3.4.1.1 Trialkyl- und Triarylmethylphosphoniumsalze.....	72
3.4.1.2 Tetrabutylphosphoniumsalze	73
3.4.1.3 Schmelzbereiche der Phosphoniumverbindungen.....	75
3.4.1.4 Pyridiniumverbindungen	77
3.4.1.4.1 Struktur des N-Methyl- <i>iso</i> -nicotiniumtetrafluoroborats 17	78
3.4.1.5 Imidazoliumverbindungen.....	79
3.4.1.6 Thiazoliniumverbindungen	79
3.4.2 Variation ionischer Flüssigkeiten.....	80
3.4.3 Reaktionsgeschwindigkeit in ionischen Flüssigkeiten	83
3.4.4 Massenanteil der ionischen Flüssigkeit und Acidität des Systems	84
3.4.5 Zusammenfassung des Kapitels 3.4	86
3.5 Palladium-katalysierte Reaktion mit zweizähligen Liganden	88
3.5.1 Ligandsynthesen.....	88
3.5.1.1 Bisphosphinverbindungen	88
3.5.1.2 Phosphorschwefelverbindungen.....	88
3.5.1.3 Phosphoramminverbindungen.....	89
3.5.1.4 Aminschwefelverbindungen.....	90
3.5.2 Dimerisierung mit Phosphin-basierenden Chelatliganden	91
3.5.3 Dimerisierung mit Phosphoramin-Liganden	95
3.5.4 Langzeit-Verhalten des katalytischen Systems mit P ^N -Liganden	97
3.5.5 Dimerisierung mit Schwefelamin-Liganden	101
3.5.6 Strategien zur Reoxidation des Katalysators.....	103
3.5.7 Zusammenfassung des Kapitels 3.5	104
3.6 Zweiphasige Reaktionsführung.....	106
3.6.1 Zweiphasenkatalyse mit einzähligen Phosphinen	107
3.6.2 Liganden mit ionischen Resten	108
3.6.3 Zweiphasenkatalyse mit Phosphorammoniumverbindungen.....	110
3.6.4 Kontinuierliche Reaktionsführung	112
3.6.4.1 Kontinuierliche Anlage	112
3.6.4.2 Verweilzeitverhalten	113
3.6.4.3 Reaktion in der kontinuierlichen Anlage.....	114
3.6.5 Zusammenfassung des Kapitels 3.6	116
3.7 Dimerisierung und Codimerisierung weiterer Olefine.....	118

4 Zusammenfassung und Ausblick.....	121
5 Experimenteller Teil.....	124
5.1 Allgemeine Arbeitstechnik.....	124
5.2 Analytik.....	124
5.2.1 GC-Analytik.....	124
5.2.2 GC-MS-Analytik.....	125
5.2.3 Kernresonanzspektroskopie.....	125
5.3 Bereitstellung von Lösungsmitteln.....	127
5.4 Einzelbeschreibung der Versuche und analytische Daten.....	127
5.4.1 NMR-Untersuchungen zur Michael-artigen Reaktion.....	127
5.4.1.1 Variation der Hydrophosphoniumtetrafluoroboratsalze.....	127
5.4.1.2 Reaktion unter Basekatalyse.....	127
5.4.1.2 Reaktion unter Säurekatalyse.....	128
5.4.1.4 Variation der Temperatur.....	128
5.4.2 Synthesen der organischen Salze.....	128
5.4.2.1 Synthesen der Phosphoniumsalze.....	128
5.4.2.1.1 Tributylphosphoniumtetrafluoroborat 8	131
5.4.2.1.2 NMR-Daten des Methyltributylphosphonium-Kations.....	131
5.4.2.1.4 Methyltributylphosphoniumtetrafluoroborat 9	131
5.4.2.1.5 Methyltributylphosphoniumtriflat 10	132
5.4.2.1.6 Methyltributylphosphoniumtosylat 11	132
5.4.2.1.7 Methyltributylphosphoniumtrifluoacetat 12	132
5.4.2.1.8 Methyltriphenylphosphoniumtetrafluoroborat 13	133
5.4.2.1.9 NMR-Daten des Tetrabutylphosphonium-Kations.....	133
5.4.2.1.10 Tetrabutylphosphoniumchlorid 14	133
5.4.2.1.11 Tetrabutylphosphoniumtetrafluoroborat 15	133
5.4.2.1.12 Tetrabutylphosphoniumacetat 16	134
5.4.2.2 Synthesen der Pyridiniumsalzen.....	134
5.4.2.2.1 N-Butyl-4-methylpyridiniumtetrafluoroborat.....	135
5.4.2.2.2 N-Methyl-4-(methylcarboxylato)pyridiniumtetrafluoroborat 17	135
5.4.2.2.3 N-Methyl-2-metoxypyridiniumtetrafluoroborat 18	139
5.4.2.2.4 N-Methyl-2-fluorpyridiniumtetrafluoroborat 19	139
5.4.2.2.5 N-Methyl-2,6-difluorpyridiniumtetrafluoroborat 20	140

5.4.2.2.6 N-Methyl-2,4,6-trimethylpyridiniumtetrafluoroborat 21 (N-Methylcolli- diniumtetrafluoroborat)	140
5.4.2.3 Synthese des 1-Butyl- und des 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat	141
5.4.2.4 Synthese des 2-Methyl-N-Ethylthiazoliniumtetrafluoroborat 22	141
5.4.3 Ligandensynthesen	142
5.4.3.1 1,2-Bis(dibutylphosphino)ethan 23	142
5.4.3.2 1-Diphenylphosphino-2-(phenylmerkpto)ethan 24	142
5.4.3.3 1-Dibutylphosphino-2-(phenylmerkpto)ethan 25	143
5.4.3.4 1-Dibutylphosphino-2-(ethylmerkpto)ethan 26	144
5.4.3.5 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan 27	144
5.4.3.6 1-Dibutylphosphino-2-(propylamino)ethan 28	145
5.4.3.7 1-Dibutylphosphino-3-(dimethylamino)propan 29	146
5.4.3.8 (1-Dibutylphosphinoeth-2-yl)trimethylammonium(tetrafluoroborat) 35	146
5.4.3.9 (1-Diphenylphosphinoeth-2-yl)trimethylammonium(tetrafluoroborat) 36	147
5.4.3.10 1-Dimethylamino-2-(ethylmerkpto)ethan 30	147
5.4.3.11 1-Dimethylamino-2-(phenylmerkpto)ethan 31	148
5.4.4 Synthesen weiterer organischer Verbindungen	148
5.4.4.1 (1-Chloreth-2-yl)propylammoniumbromid	148
5.4.4.2 1-Dimethylamino-2-chlorethan	149
5.4.4.3 1-Dimethylamino-3-chlorpropan	149
5.4.4.4 1-Propylamino-2-chlorethan	150
5.4.4.5 1-Chlor-2-(phenylmerkpto)ethan	150
5.4.5 Synthese metallorganischer Verbindungen	151
5.4.5.1 Palladiumbisacetylacetonat	151
5.4.5.2 Allyl[η^2 -bis(dipbenylphosphino)ethan]palladium(tetrafluoroborat) 32	151
5.4.5.3 Allyl[η^2 -1-dipbenylphosphino-2-(phenylmerkpto)ethan]palladium(tetra- fluoroborat) 33	152
5.4.5.4 Allyl[η^2 -1-dipbenylphosphino-2-(dimethylamino)ethan]palladium(tetra- fluoroborat) 34	153
5.4.6 Katalytische Versuche	153
5.4.6.1 Versuche des Kapitels 3.2.1.1 mit $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	153
5.4.6.2 Versuche des Kapitels 3.2.1.2 mit weiteren Rhodiumkatalysatoren	154
5.4.6.3 Versuche der Kapitel 3.2.2 bis 3.2.4	154
5.4.6.3 Versuche der Kapitel 3.3 bis 3.6 mit Palladiumkatalysatoren	154

5.4.6.3.1 Einphasige Versuche mit einmaliger Probenentnahme	154
5.4.6.3.2 Einphasige Versuche mit mehrfacher Probenentnahme (Langzeit- Untersuchungen)	155
5.4.6.3.3 Einphasige Versuche mit mehrfacher Probenentnahme (Produktinhi- bierung)	155
5.4.6.3.4 Zweiphasige Rezyklierungsversuche	156
5.4.6.3.5 Kontinuierliche, zweiphasige Versuche	156
5.4.7 Synthese der MA-Dimere	157
5.4.7.1 trans- Δ^2 -Dimethyldihydromuconat 1	157
5.4.7.2 trans- Δ^3 -Dimethyldihydromuconat 2	157
5.4.7.3 Isomerisierung des trans- Δ^3 -Dimethyldihydromuconats 2	158
5.4.7.4 Dimethyl-2-methylenglutarat 7	158
5.4.7.5 Isomerisierung des Dimethyl-2-methylenglutarats 7	159
zum Δ^2 -Dimethyl-2-methyl-2-pentendioat 5	159
5.4.8 Dimer und Codimer von Styrol	160
5.4.8.1 Dimer von Styrol 37	160
5.4.8.2 Codimer 38 von Acrylsäuremethylester und Styrol	160
5.4.9 Dimer des Acrylsäureethylesters (trans- Δ^2 -Diethyldihydromuconat 39)	160
6 Spektrenanhang (GC-Spektren)	162
6.1 Isomerisierung von trans- Δ^3 -Dimethyldihydromuconat trans- 2	162
6.2 Isomerisierung von Dimethyl-2-methylenglutarat 7	162
6.3 Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Palladiumkatalyse	163
7 Literaturverzeichnis	164

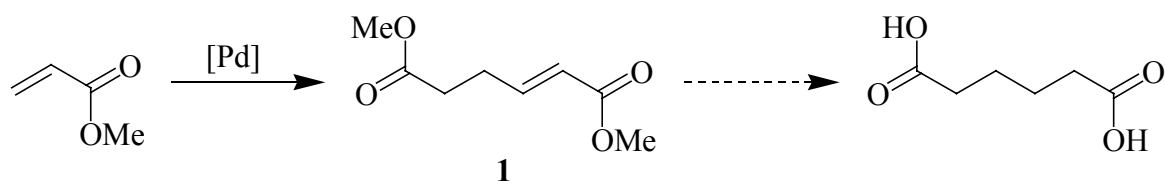
II Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr	Et	Ethylrest
Å	Ångström	et al.	und andere
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift	eV	Elektronenvolt
Abb.	Abbildung	g	Gramm
ac ⁻	Acetatanion	Gl.	Gleichung
acac ⁻	Acetylacetonatanion	h	Stunde
AN	Acrylnitril	HV	Hochvakuum
atm	Druck in Atmosphären	Hz	Herz
bar	Druck in bar	IFP	Institut Français de Pétrole
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazoliumkation	IL	ionische Flüssigkeit
br	breit	<i>J</i>	Koppungskonstante
Bu	Butylrest	<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
°C	Grad Celsius	k	Kelvin
ca.	circa	Kap.	Kapitel
Cp	Cyclopentadienylrest	l	Litter
Cp*	Pentermethylcyclopentadienylrest	L	Ligand
Cy	Cyclohexylrest	Lin.	Linearität
d	Tag / Dublett	ln	natürlicher Logarithmus
dba	1,5-Dibenzoylacetone	m	Masse / Multipllett
DHM	Dimethyldihydromuconat	M	Metall / Molarität
dbpe	Bis(dibutylphosphino)ethan	mA	Milliamper
dppb	Bis(diphenylphosphino)butan	MA	Methylacrylat
dppbo	Bis(diphenylphosphino)butanoxid	Mass.-%	Massenprozent
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan	MAD	Dimethyladipat
dppeo	Bis(diphenylphosphino)ethanoxid	MC	Methylcrotonat
dppes	Bis(diphenylphosphino)ethansulfid	Me	Methylrest
ΔH	Entalpie	min	Minute
E	Element	ml	Milliliter
E _A	Aktivierungsenergie	MMA	Methylmetacrylat
ee	Enantiomerenüberschuß	mol	

MS	Massenspektrum	TPPTS	Triphenylphosphintrisulfonat
MUC	Dimethylmuconat	U	relativer Umsatz in %
MWR	Mehrweinsreagenz	x	ganze Zahl
n	ganze Zahl	z	ganze Zahl
NMDPP	Neomenthyldiphrynlyphosphin	z. B.	zum Beispiel
NMR	Kernmagnetresonanz		
Nr.	Nummer		
OTs ⁻	Tosylatanion		
Ph	Phenylrest		
ppm	parts per million		
Pr	Propylrest		
P ^{As}	Phosphorarsenligand		
P ^N	Phosphoraminligand		
P ^O	Phosphorsauerstoffligand		
P ^P	Bisphosphin		
P ^S	Phosphorschwefelligand		
q	Quartett		
R	organischer Rest		
RT	Raumtemperatur		
s	Singulett		
s.	siehe		
Sel.	Selektivität		
S ^N	Schwefelstickstoffligand		
t	Tonne / Zeit /Triplett		
Tab.	Tabelle		
Tf ⁻	Triflatanion		
THF	Tetrahydrofuran		
TOF	<i>turn over frequency</i>		
TON	<i>turn over number</i>		
TPPMS	Triphenylphosphinmonosulfonat		

1 Einleitung

Bei C-C-Kupplungsreaktionen von technisch leicht zugänglichen funktionalisierten Olefinen können erhebliche Wertsteigerungen erzielt werden. Die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester führt unter Übergangsmetallkatalyse zum Δ^2 -Dihydrodimethylmuconat **1** (Schema 1). Aus ihm sind Cyclopentenone^[1], die im Pharmasektor Verwendung finden, und vor allem die Adipinsäure zugänglich, die die wichtigste Disäure für die Polyamidfabrikation darstellt. Sie wird herkömmlich nach einer Syntheseroute erhalten, die auf der Oxidation von Cyclohexan beruht^[2]. Die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester ist von besonderem Interesse, da sie einen alternativen Weg zur Adipinsäure darstellt, bei dem letztlich von Propen ausgegangen wird.



Schema 1: Die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Palladiumkatalyse.

Palladium-, Ruthenium-, Rhodium- und Nickelverbindungen können die Reaktion gemäß Schema 1 katalysieren^[3]. Ein potentes Katalysatorsystem, bestehend aus Palladium und Phosphanliganden in reinem Acrylat, wurde von *I. Tkatchenko* in Zusammenarbeit mit Rhône-Poulenc entwickelt und patentiert^[4]. Allerdings treten Probleme mit der Katalysatorstabilität auf, was eine aufwendige Palladium-Rückgewinnung zur Folge hat. Zur Steigerung der Effektivität des Systems sind neben den chemischen Möglichkeiten zur Optimierung des Katalysators auch organische und anorganische Zusätze getestet worden, wobei sich herausgestellt hat, daß Zusätze von Lithiumtetrafluoroborat die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen^[1].

Unter ionischen Flüssigkeiten versteht man niedrig schmelzende Salze^[5]. Die wichtigsten Vertreter sind Ammonium-, Pyridinium-, Imidazolium- und Phosphoniumverbindungen. Sie können in einer großen Variationsbreite leicht dargestellt werden und erfreuen sich eines zunehmenden Interesses als Reaktionsmedien in der organischen Synthese und bei katalytischen Reaktionen. Gründe hierfür sind der meist systematische Zusammenhang der chemischen und physikalischen Eigenschaften der neuen Lösungsmittel mit ihrer Struktur und

neue Möglichkeiten zur zweiphasigen Reaktionsführung. Weiterhin beobachtet man gerade bei vielen Palladium-katalysierten Reaktionen interessante Einflüsse der organischen Salze z. B. auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Stabilität der Übergangsmetallkatalysatoren.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Weiterentwicklung des auf Palladium basierenden katalytischen Systems zur Dimerisierung von Acrylsäuremethylester. Hierbei wird, entsprechend dem traditionellen Vorgehen der Katalysechemie, der Einfluß verschiedener Liganden auf die Aktivität und die Stabilität der Palladiumkatalysatoren und die Selektivität der Reaktion untersucht. Weiterhin gibt der positive Einfluß von Lithiumtetrafluoroborat auf die Geschwindigkeit der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester Anlaß zum Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel für diese Reaktion, da in beiden Fällen die Ionenstärke der Reaktionsmedien erhöht wird. Zusätzlich wird mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten eine zweiphasige Reaktionsführung angestrebt, wodurch die Reaktion näher an ihre technische Verwirklichung gebracht werden könnte.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester aus dem Blickwinkel der Technischen Chemie

Zunächst soll die Einordnung der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester in den Kontext der Technischen Chemie erfolgen. Die verschiedenen Syntheserouten, die zu Adipinsäure führen, werden verglichen, um die Bedeutung alternativer Wege zu klären.

2.1.1 Die Darstellung des Acrylsäuremethylesters

Die weltweite Produktion von Acrylsäure und deren Ester beträgt seit 1982 nahezu unverändert 0,8 Millionen t bzw. 1,3 Millionen t pro Jahr. Sie werden zu ca. 80 % im Polymersektor verarbeitet. Das dominierende Verfahren zur Herstellung der Säure ist die Oxidation von Propen, auf das in Kapitel 2.1.1.1 näher eingegangen wird^[6].

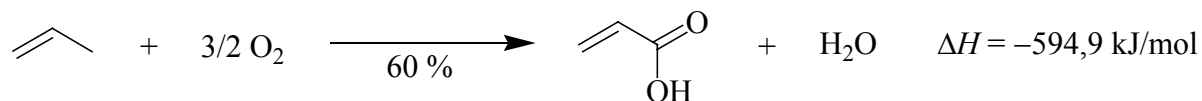
Außerdem wird die Säure noch vereinzelt nach dem Reppe-Prozeß oder einer modifizierten Variante, ausgehend von Ethin, hergestellt. Probleme bereitet hier die Verfügbarkeit von Ethin und der Umgang mit dem toxischen Nickelcarbonyl.

Ein weiterer Syntheseweg der Vergangenheit ist die auf Ethen basierende Cyanhydrinroute, welche nicht mehr durchgeführt wird.

2.1.1.1 Direktoxidation von Propen

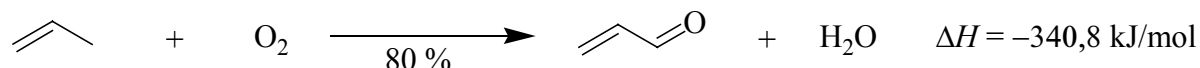
Die Oxidation erfolgt an heterogenen Mischoxidkatalysatoren in der Gasphase mit Sauerstoff. Zur Vermeidung der Totaloxidation werden die Partialdrücke der Reaktionspartner mit Wasserdampf gesenkt und die Kontaktzeit möglichst kurz gehalten.

Der Einstufenprozeß gemäß Schema 2 wird an Molybdän-Tellur-Oxidkatalysatoren durchgeführt. Die Acrylsäure wird in einer Ausbeute von ca. 60 % erhalten. Ein Nachteil besteht in dem Katalysatorverbrauch durch flüchtige Telluroxide.

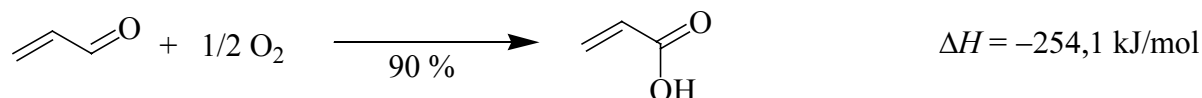


Schema 2: Direktoxidation von Propen zu Acrylsäure nach dem Einstufenprozeß.

Im Zweistufenprozeß wird zunächst gemäß Schema 3 das Acrolein bei 300 bis 400 °C mit 80 %-iger Ausbeute gebildet. Anschließend erfolgt bei 200 bis 300 °C die Weiteroxidation zur Säure (Schema 4). Die Ausbeute der Acrylsäure beträgt 90 %. Sie wird in Wasser oder organischen Solventien in einem Absorberturm gelöst und anschließend destilliert. Die Prozeßwärme der Oxidation kann weitgehend ausgenutzt werden. Insgesamt wird bei zweistufiger Reaktionsführung eine höhere Ausbeute erreicht.



Schema 3: Oxidation von Propen zu Acrolein.



Schema 4: Weiteroxidation zu Acrylsäure.

2.1.1.2 Der Methylester der Acrylsäure

Die Veresterung erfolgt in der Flüssigphase mit einem 10 %-igen Überschuß an Methanol unter Zugabe katalytischer Mengen von Schwefel- oder *p*-Toluolsulfonsäure sowie an sauren Ionentauschern. Der Ester, das Wasser und der Alkohol werden abgetrennt, und das Produkt rein destilliert.

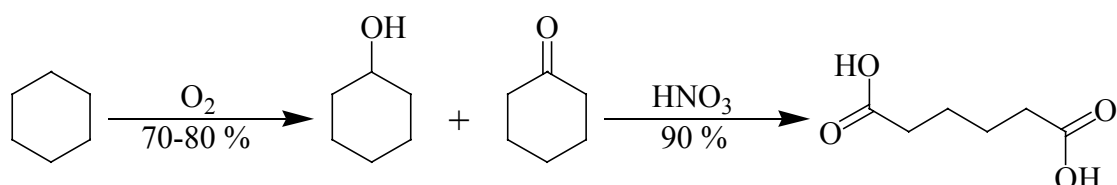
2.1.2 Die Darstellung der Adipinsäure

Weltweit beträgt die Produktion von Adipinsäure im Jahr 1999 2,2 Millionen t. Sie wird zu ca. 90 % zu Polyamiden weiterverarbeitet. Die gebräuchlichsten Verfahren basieren auf Benzol und Butadien. Ersteres wird in Kapitel 2.1.2.1 näher erläutert^[2]. Die Darstellung von Adipinsäure aus Butadien verläuft über die zweifache Anlagerung von Blausäure an das Dien und wird von der Dupont durchgeführt^[7].

Eine weitere Syntheseroute, die zu Adipinsäure führt, ist die von der Monsanto beschriebene Dicarbonylierung von 1,4-Dimethoxybut-2-en unter homogener Palladiumchloridkatalyse bei 100 °C. Es wird das Δ^3 -Dihydrodimethylmuconat **2** gebildet, welches anschließend hydriert wird^[8]. Hier ist die großtechnische Anwendung bisher nicht erfolgt.

2.1.2.1 Die zweistufige Oxidation von Cyclohexan

Cyclohexan wird größtenteils durch die Hydrierung von Benzol dargestellt. Die Oxidation des Alkans erfolgt in der Flüssigphase an löslichen Kobaltkatalysatoren bei 150 °C mit einer Ausbeute von 70 bis 80 %. Dabei wird ein Cyclohexanol/-on-Gemisch erhalten (Schema 5).

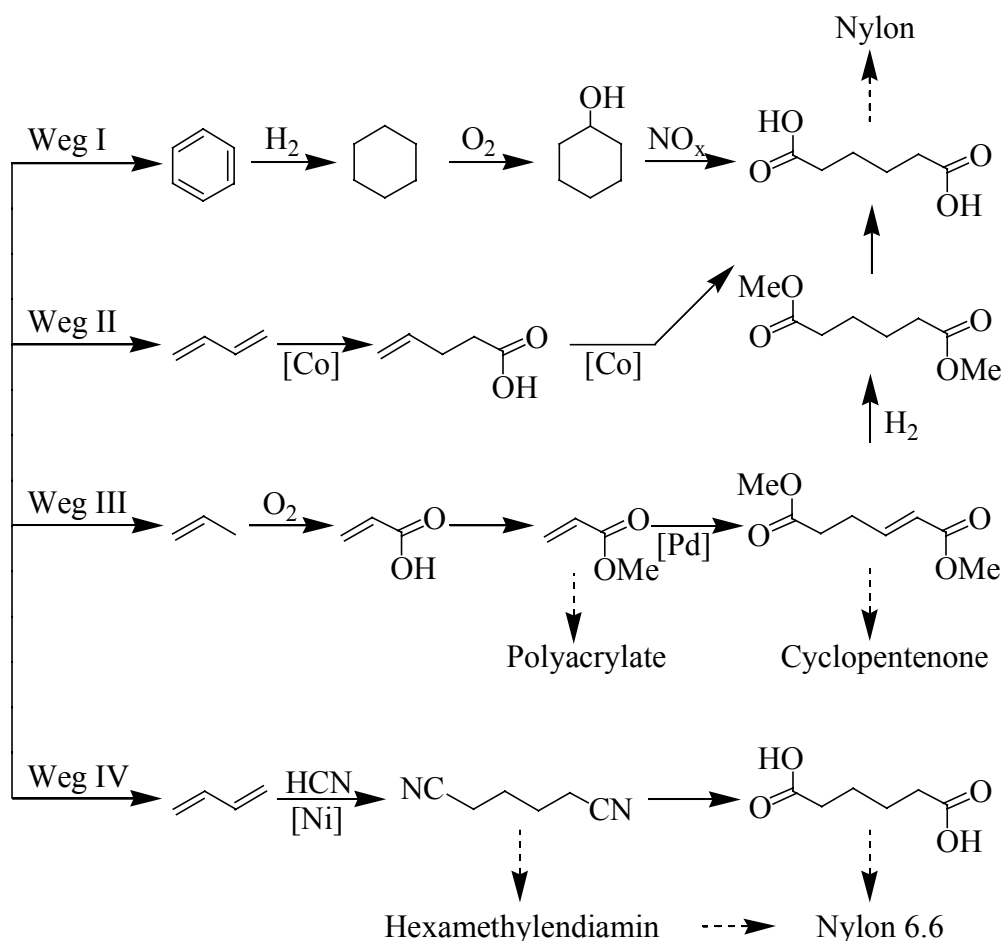


Schema 5: Technische Darstellung von Adipinsäure aus Cyclohexan.

Die Weiteroxidation erfolgt bei 50 bis 60 °C mit Salpetersäure in der Flüssigphase unter Vanadium-Kupferkatalyse mit ca. 90 %-iger Ausbeute. Es werden zwei Äquivalente Säure für ein Äquivalent Produkt benötigt, wobei die nitrosen Gase in einem geschlossenen Kreislauf mit Sauerstoff regeneriert werden. Die Abtrennung und Reinigung der Adipinsäure erfolgt durch Kristallisation aus Wasser. Hierbei werden auch Katalysatorreste und nitrose Rückstände entfernt. Aufgrund des korrosiven Reaktionsmediums werden besondere Stahl- oder Titanreaktoren verwendet. Die hohe Reaktionswärme reicht zur Energieversorgung des Prozesses aus.

2.1.3 Konservative und alternative Synthese von Adipinsäure

Die Syntheseroute I in Schema 6 ist das in der Technik meist genutzte Verfahren. Sie besteht aus der Hydrierung von Benzol, der anschließenden Oxidation von Cyclohexan und der Weiteroxidation des Cyclohexanol/-on-Gemisches mit Salpetersäure. Ein großer Vorteil ist, daß die Oxidations- und Hydrierungsverfahren kontinuierlich und schnell durchführbar sind. Bei Oxidationsreaktionen bestehen besondere Anforderungen an das Anlagenmaterial, folglich sind Investitions- und Instandhaltungskosten hoch. Aus diesen Gründen und auch aus ökologischen Gesichtspunkten ist die Oxidation des Cyclohexanol/-on-Gemisches mit Salpetersäure kritisch zu beurteilen. Außerdem beträgt die Gesamtausbeute an Adipinsäure nur ca. 50 % bezogen auf Benzol. Besonders für Chemiebetriebe stellt der hohe Wasserstoffverbrauch dieses Synthesewegs einen Nachteil dar.



Schema 6: Technisch genutzte und alternative Syntheserouten zu Adipinsäure.

Der Syntheseweg II, die zweifache Hydroxy- bzw. Alkoxycarbonylierung von Butadien oder eine Kombination mit einem Hydroformylierungsschritt mit anschließender Oxidation, könnte

durch eine Weiterentwicklung der Katalysatoren die Methoden der Wahl werden, da die kleine Anzahl der Syntheseschritte sehr attraktiv ist. Vorteilhaft ist auch der Einsatz von preiswerten Übergangsmetallkatalysatoren basierend auf Kobalt und Nickel.

Die Syntheseroute III basiert auf Propen, was für die nicht-petrochemischen Betriebe ein großer Vorteil ist, da das Gas einfach durch Pipelines transportiert werden kann. Sowohl der Oxidationsschritt als auch die Esterbildung verlaufen gut. Die Anwendbarkeit dieser Route in der Technik hängt ausschließlich von der Wirtschaftlichkeit des homogenkatalytischen Syntheseschritts ab. Diese Reaktion ist technisch leicht durchführbar, läuft bei milden Bedingungen ab und stellt keine besonderen Anforderungen an das Anlagenmaterial. Allerdings ist die Palladium-katalysierte Reaktionen recht langsam, und es treten Probleme mit der Katalysatorstabilität auf. Das bedeutet hohe Investitionskosten in den Katalysator und eine aufwendige Wiedergewinnung des Edelmetalls. Die Vorteile dieser Syntheseroute sind einerseits der um zwei Drittel geringere Wasserstoffverbrauch verglichen mit dem Weg I und andererseits die höhere Gesamtausbeute von ca. 60 %, wenn man für die Dimerisierung eine Linearität der Produkte von 98 % ansetzt. Außerdem sollte bei einer ökonomischen Beurteilung dieser Syntheseroute die Nachfrage nach Cyclopentenonen seitens der Pharmaindustrie berücksichtigt werden. Dieser Weg könnte für Chemiebetriebe von Interesse sein, die den Acrylsäuremethylester in ihrer Produktstruktur integriert haben, nur einen geringen Bedarf an Adipinsäure decken müssen und einer etwaigen Nachfrage nach Cyclopentenonen seitens der Pharmaindustrie nachgehen wollen.

Der Syntheseweg IV, die Hydrocyanierung von Butadien unter Nickelkatalyse mit anschließender Hydrolyse des Dinitrils, wird von der DuPont durchgeführt. Zusätzlich wird das Adipinsäuredinitril durch Hydrierung in das Hexamethyldiamin umgewandelt, welches neben der Adipinsäure den zweiten Ausgangsstoff zur Synthese von Nylon6.6 darstellt.

2.2 Die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester

Die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Übergangsmetallkatalyse kann zu den in Abbildung 1 aufgeführten Isomeren führen. Hierbei finden Verknüpfungen mit über 90 % Selektivität zugunsten der linearen Produkte statt. Das Δ^2 -Dimethyldihydromuconat (Δ^2 -DHM) **1** wird bevorzugt gebildet. Der Massenanteil des Δ^3 -DHMs **2** im Isomerengemisch kann durch die Verwendung von isomerisierungsaktiven Katalysatoren oder Zusätzen von Lewisäuren erhöht werden^[9].

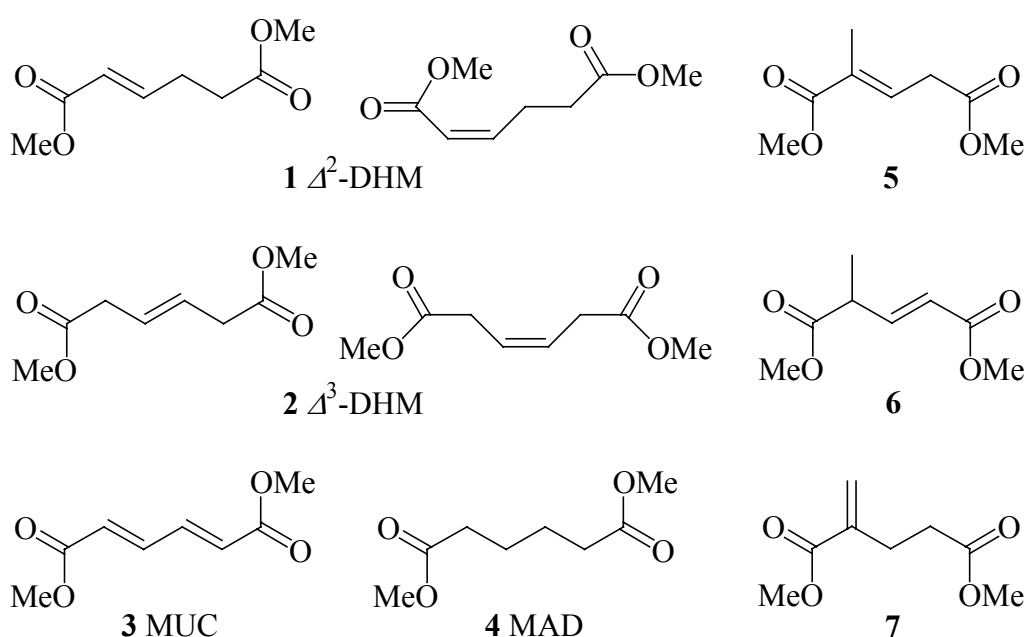


Abbildung 1: Isomere Produkte bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester.

Das Dimethylmuconat (MUC) **3** kann als oxidiertes Dimer aufgefaßt werden, welches in sehr geringen Mengen gebildet wird. Als oxidierendes Agens tritt vermutlich die Übergangsmetallverbindung auf; so ist z. B. die Palladiumchlorid-katalysierte Reaktion bekannt^[10]. Das Dimethyladipat (MAD) **4** kann entsprechend als hydriertes Dimer verstanden werden, welches ebenfalls nur in geringen Mengen gebildet wird.

Die verzweigten Produkte **5** und **6** entstehen unter Übergangsmetallkatalyse durch Kopf-Schwanz-Kupplung. Im Gegensatz hierzu wird die Verbindung **7** bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Phosphinkatalyse ohne eine Metallkomponente gebildet. Die Aktivität dieser Reaktion geht mit der Nukleophilie des Phosphins einher^[11].

2.2.1 Die wichtigsten Katalysatorsysteme

Es hat sich herausgestellt, daß Verbindungen folgender Metalle eine katalytische Aktivität bei der linearen Dimerisierung von Acrylsäuremethylester aufweisen: Palladium, Ruthenium, Rhodium und Nickel (Tab. 1)^[3]. In dieser Reihenfolge sollen die wichtigsten Katalysatorsysteme vorgestellt werden.

Barlow et al. findet 1970 die katalytische Aktivität von Palladiumverbindungen bei der linearen Dimerisierung von Acrylsäuremethylester^[12]. Bei der Verwendung von $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ werden Δ^2 - **1** und Δ^3 -DHM **2** im Verhältnis 3 : 1 gebildet (Nr. 1, Tab. 1). Der Anteil des Δ^3 -DHMs **2** im Dimerengemisch liegt über dem Wert des thermodynamischen Gleichgewichts. Der Katalysator zersetzt sich schnell unter Abscheidung von elementarem Palladium. *Pracejus* und *Oehme* können das Katalysatorsystem durch die Zugabe von Benzochinon, welches als reoxidierendes Agens und als Ligand wirkt, stabilisieren^[13]. Bei geringer Reaktionsgeschwindigkeit wird eine TON von fast 100 erreicht (Nr. 2). Die Aktivität kann durch Austausch des Chlorid- gegen das nichtkoordinierende Tetrafluoroboratanion auf Kosten der Stabilität gesteigert werden (Nr. 3)^[14].

Nugent et al. findet den positiven Effekt von Lithiumtetrafluoroborat auf die Geschwindigkeit der Dimerisierung^[1]. Bei einem ca. 15 %-igen Zusatz des Lithiumsalzes und unter Verwendung von $(\text{MeCN})_4\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$ als Katalysator wird eine TON von 149 erreicht (Nr. 4, Tab. 1).

Das System 5 der Tabelle 1 zeigt, daß *Tkatchenko et al.* durch den Einsatz von Phosphinliganden eine deutliche Steigerung der Aktivität und der Stabilität der Palladiumkatalysatoren erreicht^[4], wodurch eine TON von 643 erhalten wird. Der Anteil des Δ^2 -DHMs **1** im Dimerengemisch ist größer als 90 % und liegt über dem Wert des thermodynamischen Gleichgewichts für die Isomerenverteilung.

Das größte Problem der Palladiumverbindungen, die bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester als Katalysatoren verwendet werden, ist ihre geringe Stabilität unter Reaktionsbedingungen. Dies bezüglich und hinsichtlich der Aktivität und Selektivität der Reaktion besteht noch großes Entwicklungspotential.

Tabelle 1: Die wichtigsten Katalysatorsysteme.

Nr.	Katalysator (Metall : Edukt)	Reaktionsbedingungen	TON mol / mol	Linearität %	Literatur
1	(PhCN) ₂ PdCl ₂ (1 : 104)	113 °C, 23 h	63	90	[12]
2	(PhCN) ₂ PdCl ₂ / 1,4-Bezochinon (1 : 104)	81 °C, 15 h	92	-	[13]
3	(PhCN) ₂ PdCl ₂ / AgBF ₄ / 1,4-Bezochinon (1 : 500)	RT, 20 h	340	94	[14]
4	(PhCN) ₄ Pd(BF ₄) ₂ (1 : 183)	40 °C, 72 h 15 mol-% LiBF ₄	148		[1]
5	Pd ₂ (dba) ₃ / PBu ₃ / HBF ₄ (1 : 770)	80 °C, 20 h	643	96	[4]
6	Ni(η^3 -C ₃ H ₅) / PMe ₃ / HBF ₄ (1 : 1084)	CH ₂ Cl ₂ / 0 °C / 46 h	344	90	[15]
7	RuCl ₃ (1 : 174)	MeOH, 210 °C, 10 h	21	44	[16]
8	RuCl ₃ / Zn / MeOH (1 : 217)	140 °C, 3 h	29	-	[17]
9	RuCl ₃ / Zn / MeOH / P(i-Pr) ₃ (1 : 217)	140 °C, 3 h	61	-	[17]
10	RuH(CO)CIP(i-Pr) ₃ / AgTf	85 °C, 24 h	600	97	[18]
11	[Cp*(C ₂ H ₄)RhCH ₂ CH ₂ - μ -H] ⁺ (1 : 13080)	H ₂ (1atm), CH ₂ Cl ₂ , 60 °C, 22 h	6500	98	[19a]
12	[η^5 -(1,2,3-trimethylindenyl) Rh(C ₂ H ₄) ₂] / HB(C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂) ₄ (1 : 60000)	H ₂ (1atm), CH ₂ Cl ₂ , 55 °C, 86 h	30.000	100	[19b]

In Analogie zu den Oligomerisierungsreaktionen von Ethen und Propen werden von *Wilke et al.* Nickelkatalysatoren getestet^[15]. Es stellt sich heraus, daß die Aktivität mit der Basizität der Phosphinliganden einhergeht. Aufgrund eines kleineren Metallionenradius des Nickels, verglichen mit den Elementen der 2. Übergangsmetallreihe, erweist sich ein möglichst

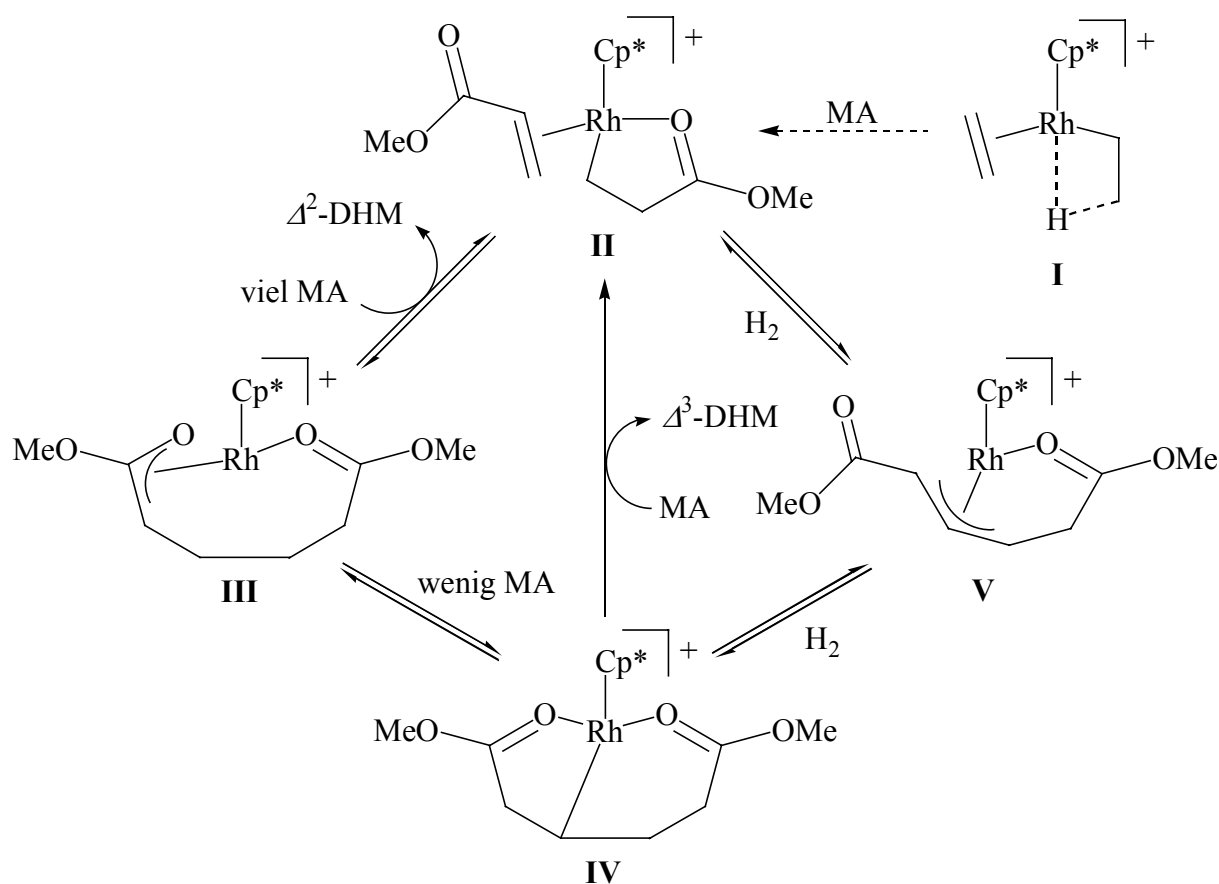
geringer Raumanpruch des Liganden als zuträglich für die Reaktionsgeschwindigkeit. Im System 6 der Tabelle 1 wird mit Bisallylnickel als Katalysator und Trimethylphosphin als Ligand eine TON von 344 erreicht. Allgemein weisen die Reaktionen unter Nickelkatalyse geringere Aktivitäten als die Systeme mit Palladium-, Ruthenium- oder Rhodiumverbindungen auf. Dies könnte die Folge der höheren Oxophilie des Nickels verglichen zu den genannten Metallen der fünften Periode sein, aufgrund dessen die Nickelkatalysatoren besser durch die Sauerstofffunktionalitäten des Substrat und der Produkte koordinativ gebunden werden können und somit deaktiviert werden.

Die ersten Versuche zur linearen Dimerisierung von Acrylsäuremethylester werden 1965 von *Alderson et al.* unter Rutheniumkatalyse durchgeführt^[16]. Unter drastischen Bedingungen erfolgt die Reaktion in Methanol mit deutlich katalytischem Charakter des Rutheniumtrichlorids (Nr. 7, Tab. 1). Die hohe Reaktionstemperatur, bei der die Rutheniumverbindung durch das Methanol reduziert wird, veranlaßt *McKinney* zur Verwendung von Zink als Zusatz (Nr. 8)^[17]. Somit kann unter milden Bedingungen eine geeignete Oxidationsstufe des Rutheniums eingestellt werden. Bei dem System 9 führt der Einsatz von Phosphinliganden zur Stabilisierung des Rutheniumkatalysators, welcher eine TON von 61 erreicht. Die katalytische Aktivität liegt bei der Verwendung von Trialkylphosphinen höher als bei ihren Arylanaloga. Es stellt sich weiterhin heraus, daß die Reaktion in Abwesenheit protischer Lösungsmittel zu geringen Umsätzen führt. Dadurch wird die Vermutung nach einem Hydridmechanismus nahegelegt. *Sustmann et al.* setzt im System 10 der Tabelle 1 einen kationischen Hydridoruthenium(II)-Komplex in die Katalyse ein^[18], wobei mit einer TON = 600 die bislang besten Ergebnisse auf dem Gebiet der Ruthenium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester erzielt werden. Bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester weisen die geeignetsten Palladium- und Rutheniumverbindungen ähnliche Aktivitäten auf. Während die Zersetzung des Palladiumkatalysators der Hauptgrund für dessen beschränkte Aktivität darstellt und einen Ansatzpunkt zur Weiterentwicklung dieser Systeme bietet, ist dies bei der Rutheniumkatalyse nicht gegeben, da hier die Deaktivierung ungeklärt ist.

Wie die Tabelle 1 zeigt, erweisen sich die von *Brookhart et al.* eingesetzten kationischen Pentamethylcyclopentadienyl- (Nr. 11) und Indenylrhodium(III)-Verbindungen (Nr. 12) als wirkungsvollste Katalysatoren^[19]. Nach 86 Stunden beträgt die TON der Indenylverbindung 30.000, und die Reaktion kann unter einer Wasserstoffatmosphäre bis zum vollständigen Umsatz des Acrylsäuremethylesters durchgeführt werden. Zusätzlich wird eine 100 %-ige

Linearität der Acrylatdimere erreicht. Als Nachteil der Brookhardt-Systeme erweisen sich die hohen Kosten der verwendeten Liganden und Säuren. Letztere basieren auf dem BARF- oder anderen fluorierten Tetraphenylboratanionen. Daher müssen aus Kostengründen für die mögliche technische Anwendung der Rhodium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester preiswerte Liganden und Säuren entwickelt werden.

Wie in Schema 7 abgebildet ist, könnte die Dimerisierung unter Rhodiumkatalyse über einen Metallhydridmechanismus verlaufen.



Schema 7: Die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Rhodiumkatalyse.

Aus dem Präkatalysator **I** wird über ein intermediäres Metallhydrid der Methylpropionat-3-yl-komplex **II** gebildet. Es folgt die Insertion des Olefins in die Metallalkybindung. Die Verbindung **III** setzt Δ^2 -DHM **1** unter β -Hydrideliminierung und Substitution mit Acrylsäuremethylester frei. Die nicht nachgewiesene, intermediär auftretende Metallhydridspezies hydrometalliert im weiteren ein Molekül Acrylsäuremethylester, wodurch die Verbindung **II** wieder zurückgebildet wird. Die Generierung des Δ^3 -DHMs **2** kann über die Ausbildung der Verbindung **IV** verstanden werden. Sie bildet sich aus **III** durch eine Abfolge von

β -Hydrideliminierung und Insertion. Der letzte Reaktionsschritt tritt vor allem bei geringer Acrylatkonzentration in Konkurrenz zur Substitution. Die Ausbildung der Verbindung **V** führt zur Deaktivierung des Katalysators. Sie kann isoliert und charakterisiert werden. Da ihre Bildung formal durch den Verlust eines Moleküls Wasserstoff aus den Verbindungen **II** und **IV** erfolgt, wird die Katalyse in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Brookhart-Systeme mit Rhodiumkatalysatoren die höchsten Aktivitäten bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester aufweisen, allerdings wird deren technische Anwendung durch die Verwendung teurer Säuren und Liganden erschwert. Geringere Aktivitäten werden mit Palladiumkatalysatoren erreicht, da diese einer starken Zersetzung unterliegen. Die Steigerung der Stabilität dieser Systeme bietet großes Entwicklungspotential. Weitgehend gleiche Aktivitäten werden mit Rutheniumkatalysatoren erreicht, wobei die Deaktivierung der Systeme ungeklärt ist. Nickelverbindungen erweisen sich als die ungeeignetsten aller hier verglichenen Katalysatoren.

Allgemein läßt sich feststellen, daß die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester im Gegensatz zu nicht funktionalisierten Olefinen langsamer verläuft. Dies mag einerseits an den schlechteren koordinativen Eigenschaften des π -Systems des Substrats und andererseits an der Möglichkeit zur Ausbildung von Chelaten des Substrats und des Produkts am Katalysator liegen. Wenig oxophile Katalysatoren mit basischen Liganden, die zur koordinativen Rückbindung zum Zentralmetall befähigt sind, erweisen sich als besonders aktiv.

2.2.2 Die Dimerisierung unter Palladiumkatalyse

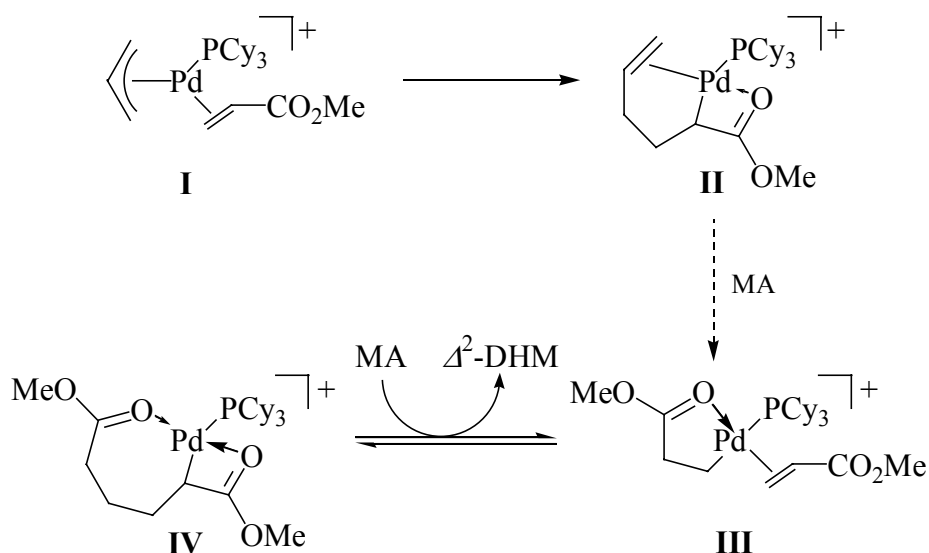
Für die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Palladiumkatalyse werden drei Mechanismen vorgeschlagen: Der Vinylpalladium-Mechanismus, die oxidative Kupplung zweier Acrylsäuremethylesterliganden und der Metallhydrid-Mechanismus.

Bisher ist keiner der Mechanismen widerlegt worden, und die stark unterschiedlichen Produktverteilungen je nach verwendetem Katalysator legen mehrere Reaktionswege nahe. So führen die von *Barlow et al.* entwickelten katalytischen Systeme mit Nitril- und Chloroliganden zu Dimerenverteilungen, bei denen der Anteil des Δ^2 -DHMs **1** stets unterhalb des Wertes für das thermodynamische Gleichgewicht liegt. Die umgekehrte Situation wird bei der Verwendung von Phosphinliganden beobachtet. Der Übergang von Nitril- bzw. Chloro- zu

Phosphinverbindungen des Palladiums führt bei gleicher Anzahl der Liganden zu einer geringeren Elektronendichte des Metallzentrums. Da sich die Reaktivitäten metallorganischer Verbindungen mit ihren elektronischen Eigenschaften verändern, auch wenn es sich um Komplexe des selben Metalls handelt, sind mehrere Reaktionswege für die Dimerisierung des Acrylsäuremethylesters unter Palladiumkatalyse denkbar.

2.2.2.1 Der Metallhydridmechanismus

Der Metallhydridmechanismus wird von *M. Brookhart* in Analogie zu der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Rhodiumkatalyse und der Olefinoligomerisierung unter Palladiumkatalyse vorgeschlagen (Schema 8). Er führt NMR-Studien zur Insertion der elektronenarmen Doppelbindung in die Palladiumkohlenstoffbindung und während der Katalyse mit $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{OEt}_2)(\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4)]$ **I** durch^[20].



Schema 8: Der Metallhydridmechanismus.

Der Präkatalysator **I** reagiert mit dem Substrat zur katalytisch aktiven Spezies **III**. Deren Bildung kann durch die Hydrometallierung eines Moleküls Acrylsäuremethylester verstanden werden. An **III** erfolgt die Insertion des Acrylatliganden in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung unter Ausbildung der Verbindung **IV**. Letztere setzt unter β -Hydrideliminierung und Substitution durch das Substrat das Δ^2 -DHM **I** frei. Die intermediär auftretende Palladiumhydridspezies hydrometalliert ein Molekül Acrylsäuremethylester, so daß die Verbindung **IV** zurückgebildet wird.

Die Verbindung **III** kann NMR-spektroskopisch weitgehend charakterisiert werden. Aus der Katalyselösung konnte durch Zugabe von Wasser die Verbindung **V** isoliert und röntgenspektroskopisch charakterisiert werden (Abb. 2). Für die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der Dimerisierung unter Palladiumkatalyse wird die Stabilität des Methylpropionat-2-yl-Chelatliganden und die Ausbildung der Verbindung **III'** verantwortlich gemacht.

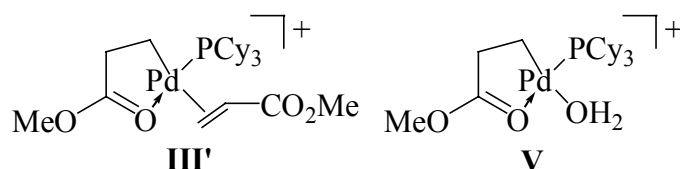


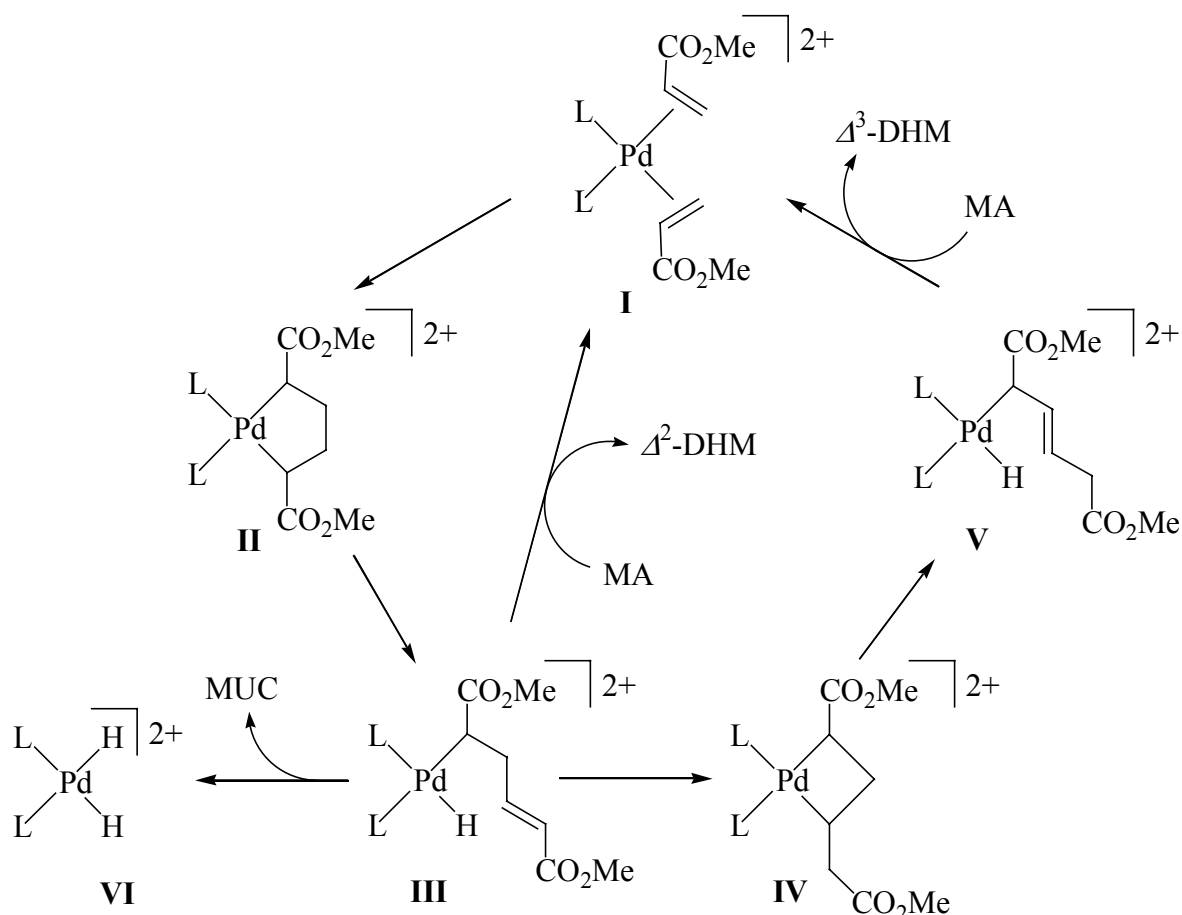
Abbildung 2: Das katalytisch inaktive Isomer **III'**, eine aus der Katalyselösung isolierte Verbindung **V**.

Die Insertion eines Olefins in die Palladiumkohlenstoffbindung verläuft um so schneller, je kleiner die Promotionsenergie des Zentralmetalls in seiner Verbindung ist^[21]. Diese Energie wird geringer, wenn die Basizität der Liganden und deren Fähigkeit zur koordinativen Rückbindung zum Metall zunimmt.

Die von *Brookhart* verwendeten Katalysatoren werden vielfach dazu verwendet, um *in situ* Palladiumhydride zu generieren. Die hier nachgewiesenen Palladiumverbindungen **III**, **III'** und **V** bestätigen diese Vorstellungen. Bei den Allylpalladiumkatalysatoren wird eine geringere Aktivität aber die selbe Isomerenverteilung der Acrylatdimere verglichen mit den Tkatchenko-Systemen beobachtet, wenn die selben Phosphinliganden eingesetzt werden. Dies läßt trotz der Verwendung unterschiedlicher Präkatalysatoren höchstwahrscheinlich auf die selbe katalytisch-aktive Spezies in beiden Systemen schließen.

2.2.2.2 Der Mechanismus der oxidativen Kupplung

Tkatchenko et al. schlägt eine oxidative Kupplung zweier π -gebundener Acrylsäuremethylesterliganden vor^[22]. Diese Reaktion erfolgt an der in Schema 9 aufgeführten Verbindung **I**.



Schema 9: Der Mechanismus der oxidativen Kupplung.

Die Pallada(IV)cyclopentan-Zwischenstufe **II** bildet unter β -Hydrideliminierung die Verbindung **III** aus. Letztere eliminiert reduktiv das Δ^2 -DHM **1**, welches durch weiteres Substrat aus der Koordinationssphäre des Palladiums verdrängt wird.

Die Isomerisierung der Verbindung **III** zu **IV** führt zur Bildung des Δ^3 -DHMs **2**. Da die β -Hydrideliminierung aus dem Palladacyclobutan **IV** wesentlich schwieriger verläuft als in einem Fünfring, wird das isomere Produkt nur geringfügig gebildet.

Geht die Verbindung **III** eine weitere β -Hydrideliminierung ein, so bildet sich die Dihydridopalladiumspezies **VI** aus. Diese zerfällt unter Abscheidung elementaren Palladiums und es wird das Dimethylmuconat **3** (MUC) freigesetzt.

Die oxidative Kupplung von Acrylsäuremethylester hat *Grevels et al.* an Bisolefintricarbonyl-eisen beobachtet^[23]. Allgemein verläuft diese Reaktion um so schneller, je kleiner das

Redoxpotential des Komplexes ist. Dieses Potential wird geringer, wenn die Basizität der Liganden zunimmt und ihre Fähigkeit zur koordinativen Rückbindung zum Metall abnimmt.

Es folgen **experimentelle Befunde**, die mit dem Mechanismus der oxidativen Kupplung übereinstimmen:

a) *Linearität der Dimere*

Die Linearität der Produkte liegt bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester je nach Versuchsbedingungen bei ca. 95 %. Nach *Sivaram* zeichnet sich die oxidative Kupplung von Olefinen durch hohe Linearität der Produkte aus, während beim Hydridmechanismus vorwiegend verzweigte Produkte erhalten werden^[24]. Diese Beobachtung wurde an alkylsubstituierten Olefinen gemacht.

b) *Codimerisierung von Styrol und funktionalisierten Olefinen an Pd(II)-Katalysatoren*

Teranishi findet eine zunehmende Reaktivität einer Styrolpalladiumverbindung gegenüber funktionalisierten Olefinen gemäß der Reihe: Butylvinylether < Vinylacetat < Methylvinylketon < Acrylsäuremethylester^[25]. Die Geschwindigkeit der oxidativen Kupplung sollte mit dem Oxidationsvermögen der Olefine einhergehen.

c) *Das System Pd(acac)₂ / HBF₄ / MA*

In diesem System wird in einer leicht unterstöchiometrischen Reaktion Δ^2 -DHM **1** und MUC **3** gebildet. Im ersten Schritt wird ein Acetylacetonatoligand protoniert und anschließend durch zwei Moleküle MA substituiert, welche dann oxidativ gekuppelt werden könnten. In diesem sehr definierten System ist die Ausbildung einer Palladiumhydridspezies nahezu ausgeschlossen^[22].

e) *Aktivierung des Präkatalysators mit DBF₄*

Im *Tkatchenko*-System werden zur Steigerung der Aktivität Säuren eingesetzt. Das Deuterium der hier verwendeten Säure wird im Produkt nicht wiedergefunden^[26]. Diese Tatsache könnte gegen einen Hydridmechanismus sprechen.

Es folgt eine nähere Erläuterung der von *I. Tkatcheko* entwickelten **Katalysatorsysteme**^[4]:

a) *Die Katalysatorsysteme*

Tkatchenko et al. verwendet meist *in situ* Systeme basierend auf $\text{Pd}(\text{ac})_2$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ oder Pd auf Aktivkohle. Diese Präkatalysatoren werden mit Säure aktiviert. Der Ligand wird in Form eines Hydrophosphoniumsalzes zugegeben.

b) *Die Säure*

Die Verwendung von HBF_4 zur Aktivierung der Präkatalysatoren liefert die besten Ergebnisse. Die Anionen der zweiwertigen Ausgangsverbindungen des Palladiums werden durch die Säure protoniert. Anschließend werden die freien Koordinationsstellen von Ligand und Edukt besetzt. Die Präkatalysatoren, in denen das Palladium die Oxidationsstufe 0 besitzt, werden durch die Säure oxidiert.

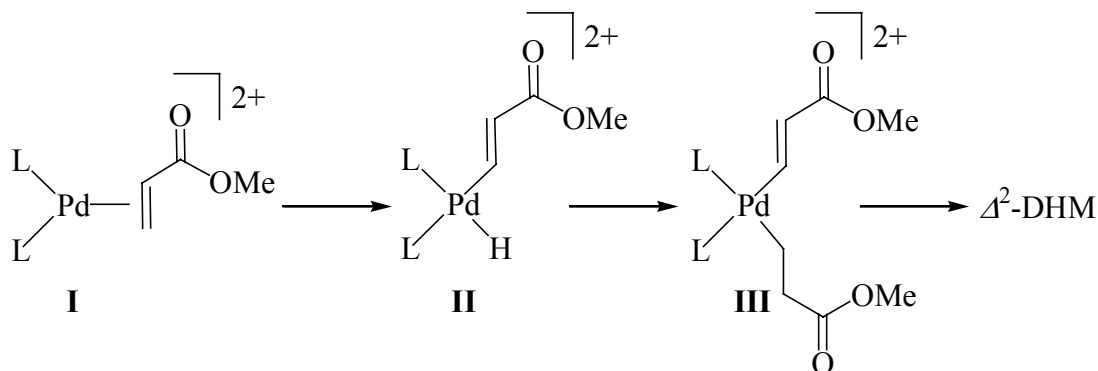
c) *Das Phosphoniumsalz*

Die Verwendung von Tributylphosphoniumtetrafluoroborat liefert die besten Ergebnisse. Die direkte Zugabe des Liganden zur Reaktionslösung führt unter Wärmeentwicklung zur Phosphin-katalysierten Dimerisierung des Acrylats und nach *M'Barki* zur Reduktion des divalenten Palladiums^[27].

Zusätzlich besteht die Vorstellung, daß das Phosphoniumsalz noch nicht aggregiertes Palladium in der Oxidationsstufe 0 reoxidiert. Dieses fällt während der Katalyse aufgrund einer Nebenreaktion an.

2.2.2.3 Der Vinylpalladium-Mechanismus

Oehme et al. beschreibt die oxidative Addition von Acrylsäuremethylester an ein Palladium-(II)-Zentrum (Schema 10)^[28]. Die Hydridovinylpalladium(IV)-Verbindung **II** lagert unter Hydrometallierung ein weiteres Molekül des Edukts an. Die Verbindung **III** setzt Δ^2 -DHM **1** unter reduktiver Eliminierung frei.



Schema 10: Der Vinylpalladium-Mechanismus.

Oehme et al. führt Zersetzungsreaktionen von Vinylpalladium(II)-Verbindungen mit etherischer HCl und HBF₄ durch. Je nach Versuchsbedingungen werden unter Abscheidung elementaren Palladiums tatsächlich Δ^2 -DHM **1** und Δ^3 -DHM **2** gefunden. Diese experimentellen Befunde weisen auf die Existenz der Verbindung **III** und deren Reaktion gemäß Schema 10 hin.

Die oxidative Addition von Vinylverbindungen an Palladium(II)-Zentren unter C-H-Bindungsspaltung konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion sollte um so größer sein, je elektronenreicher das Palladiumzentrum ist und um so basischer die Liganden sind. Die 1979 durchgeführten Arbeiten von *Stille* geben Hinweise auf C-C-Kupplungsreaktionen an Palladium(IV)-Verbindungen^[29]. Neuere Untersuchungen hierzu werden von *Vedernikov* beschrieben^[30].

2.2.2.4 Polymerisation von Acrylsäuremethylester durch Palladiumverbindungen

Neben der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester stellt dessen Polymerisation eine weitere Möglichkeit der Reaktivität von Palladiumverbindungen gegenüber diesem Substrat dar. *Tian* polymerisiert Acrylsäuremethylester mit Bis(imino)methylpalladium(II)-Verbindungen^[31]. Beispiele sind in Abbildung 3 gegeben. Durch ESR-Analytik konnte ein Radikalmechanismus nachgewiesen werden. Die Radikale entstehen vermutlich durch die Zersetzung der Palladiumverbindungen. Ein Hinweis darauf gibt die Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Schwäche des Ligandenfeldes (L = Pyridin > PPh₃ > PMe₃).

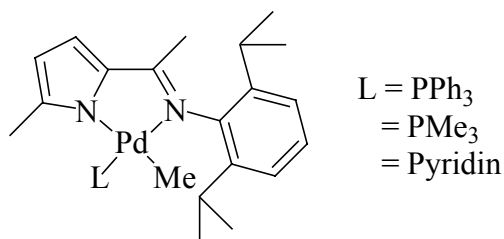


Abbildung 3: Polymerisationsaktive Palladiumverbindungen.

2.3 Ionische Flüssigkeiten

Unter einer ionischen Flüssigkeit versteht man allgemein eine Flüssigkeit, die ausschließlich aus Ionen besteht. Allerdings enthält der Begriff in seiner spezielleren Definition zusätzlich eine Abgrenzung vom klassischen Begriff der Salzschnmelze^[32]: Während Salzschnmelzen gewöhnlich als hochschmelzende, hochviskose und sehr korrosive Medien beschrieben werden, sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) flüssig und relativ niedrig viskos. Die (zunächst etwas willkürlich anmutende) Grenzziehung zwischen Salzschnmelzen und ionischen Flüssigkeiten bei einer Schmelztemperatur von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ lässt sich durch die sprunghafte Verbesserung der Anwendungsbreite flüssiger Salze unterhalb dieser Temperatur rechtfertigen: Auch wenn einige Beispiele bekannt geworden sind, in denen Hochtemperatursalzschnmelzen erfolgreich als Reaktionsmedien in synthetischen Anwendungen eingesetzt werden^[33], sind erst Schnmelzen mit einem Flüssigkeitsbereich bis unter $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine ernstzunehmende Alternative zu konventionellen, organischen Lösungsmitteln.

2.3.1 Geschichtliche Entwicklung

Die Entwicklung ionischer Flüssigkeiten reicht bis in das Jahr 1929 zurück. Damals beschrieben *Sugden* und *Wilkins* die Darstellung von Ethylammoniumnitrat^[34]. Das Salz liegt bei Raumtemperatur flüssig vor, enthält aber in der Regel eine geringe Menge an Wasser (200-600 ppm)^[35].

Die ersten ionischen Flüssigkeiten mit Chloroaluminatanionen werden 1948 von *F. H. Hurley* und *T. P. Wier, Jr.* am Rice Institute in Texas als Badflüssigkeit zum Elektroplatinieren von Aluminium entwickelt^[36]. In den darauffolgenden Jahren konzentriert sich die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf elektrochemische Anwendungen. Vor allem die Gruppe um *Osteryoung* und die US-Air Force am Frank J. Seiler Research Laboratory/Colorado trieben

die Entwicklung neuer, bei Raumtemperatur flüssiger Chloroaluminatschmelzen in den siebziger Jahren voran^[37].

Eine bereits 1967 veröffentlichte Arbeit von *Swain et al.*, beschreibt Tetra-*n*-hexylammoniumbenzoat als Lösungsmittel für kinetische und elektrochemische Untersuchungen^[38]. Auch wenn das bei Raumtemperatur flüssige Salz als Hemihydrat vorliegt, ist diese Arbeit von wegweisender Bedeutung, da sie bereits eine quantitative Bestimmung der Ionisierungskraft des untersuchten ionischen Mediums enthält.

Anfang der achtziger Jahre begannen die Gruppen um *Seddon* und *Hussey*, Chloroaluminatschmelzen als nichtwäßrige, polare Lösungsmittel zur Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen zu nutzen. Meist wurde aus elektrochemischen Aspekten von den entsprechenden Übergangsmetallchlorokomplexen ausgegangen^[39]. Spektroskopische und komplexchemische Arbeiten kamen hinzu^[40].

Die ersten Publikationen, in denen ionische Flüssigkeiten als neue Reaktionsmedien und Katalysatoren für die organische Synthese beschrieben werden, stammen aus dem Ende der achtziger Jahre: Acide ionische Flüssigkeiten mit Chloroaluminationen erwiesen sich als effektive Friedel-Crafts-Katalysatoren^[41], Phosphoniumhalogenidschmelzen konnten erfolgreich als Reaktionsmedien in nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen eingesetzt werden^[42].

Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen, als Lösungsmittel für homogene Übergangsmetallkatalysatoren wurde erstmals 1990 durch *Chauvin et al.* vom Institut Français de Pétrole (IFP) beschrieben. Die Gruppe löste Nickelkatalysatoren in schwach aciden Chloroaluminatschmelzen und untersuchte die katalytischen Eigenschaften der resultierenden ionischen Katalysatorlösungen in der Dimerisierung von Propen^[43].

Eine beträchtliche Erweiterung erfuhr das Konzept der ionischen Flüssigkeiten durch die Gruppe um *Wilkes*, die 1992 die Synthese von luft- und wasserstabilen ionischen Flüssigkeiten mit 1,3-Dialkylimidazoliumkationen beschrieb^[44]. Auch diese wurden bereits als Lösungsmittel z. B. in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von Olefinen eingesetzt^[45].

Weitere Publikationen beschäftigen sich mit der Synthese neuer ionischer Flüssigkeiten^[46], mit der systematischen Untersuchung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften^[47], sowie mit weiteren Anwendungen als Lösungsmittel und als Katalysatoren^[48].

In jüngster Zeit werden ionische Flüssigkeiten in Spezialgebieten, wie der Photochemie^[49], der Solarzell-^[50] und Batterietechnik^[51] und in der Biokatalyse^[5b] verwendet. Weitere Schwerpunkte der heutigen Literatur zu ionischen Flüssigkeiten sind Extraktionsverfahren^[52] und die Zweiphasenkatalyse^[5a].

Aufgrund des zunehmenden Interesses an diesem Thema sind mehrere Übersichtsartikel erschienen, die die Synthesen und die chemischen und physikalischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten behandeln.^[5]

2.4 Palladiumkatalyse in ionischen Flüssigkeiten

Palladium ist ein Metall mit großer Anwendungsbreite in der homogenen Katalyse. Nach den ersten erfolgreichen organischen Synthesen in ionischen Flüssigkeiten werden diese Lösungsmittel konsequenterweise auch in Palladium-katalysierten Reaktionen eingesetzt. Mit der Anwendung des neuen Lösungsmittelkonzepts ist die Hoffnung verbunden, herkömmliche Probleme der Palladiumchemie in der Katalyse lösen zu können. Diese bestehen aus der meist geringen Aktivität und Stabilität von Palladiumkatalysatoren und ihrer schwierigen Abtrennung von den Produkten. Als Folge hiervon ist die Anzahl der technischen Anwendungen von Palladium-katalysierten Reaktionen klein.

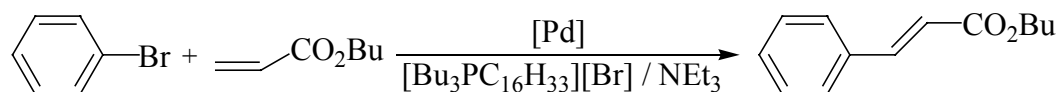
2.4.1 Heck-Reaktion

1994 beschreibt *Jeffery et al.* einen aktivierenden Effekt von Ammoniumsalzen auf die Heck-Reaktion^[53]. Dies gibt den Anstoß diese Reaktion in ionischen Flüssigkeiten durchzuführen.

2.4.1.1 Phosphinfreie Heck-Reaktion

Die Verwendung von Tetrabutylammonium- und Tributylhexadecylphosphoniumbromid als Reaktionsmedien bei der Heck-Reaktion wird von der Gruppe um *Kaufmann* beschrieben^[54].

Auch ohne Zugabe von Phosphinliganden gelingt die Umsetzung von Brombenzol mit Acrylsäurebutylester zu *trans*-Zimtsäurebutylester in hohen Ausbeuten (Schema 11).



Schema 11: Phosphinfreie Heck-Reaktion.

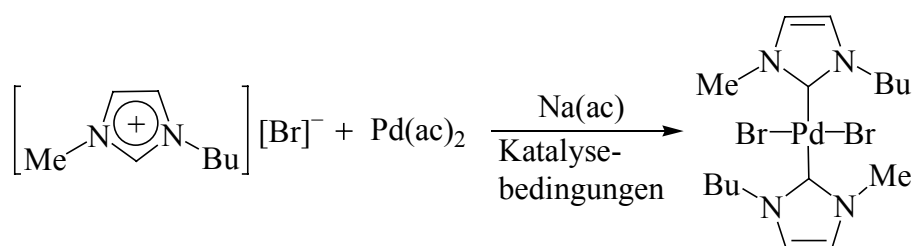
Die Autoren vermuten einen stabilisierenden Effekt der ionischen Flüssigkeit auf die Palladium(0)-Spezies. Die Reaktionsprodukte werden destilliert und die ionische Katalysatorphase kann zweimal ohne merklichen Aktivitätsverlust rezykliert werden.

2.4.1.2 Reaktion von Arylchloriden

In herkömmlichen Systemen können Arylchloride aufgrund ihrer Reaktionsträgheit bei der Heck-Reaktion nicht umgesetzt werden. *Herrmann et al.* beschreibt die Palladium-katalysierte Reaktion von Phenylchlorid mit Styrol in Trialkylammoniumchlorid-, bromid- und acetatschmelzen bei 150 °C ^[55].

2.4.1.3 Carbene als Liganden

Xiao et al. beschreibt die Reaktion von Iod- und Bromarylen mit Acrylaten in Imidazoliumschmelzen ^[56]. Beim Übergang von der Bromid- zur Tetrafluoroboratschmelze nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch ab. Weitere Untersuchungen mit [BMIM][Br] haben ergeben, daß sich der Präkatalysator Pd(ac)₂ mit der Schmelze unter Katalysebedingungen gemäß Schema 12 zu dem Bis(carben)palladiumbromid umsetzt. Die Verbindung kann mittels NMR, MS und Elementaranalyse nachgewiesen werden. Die entsprechende Reaktion wird in [BMIM][BF₄] nicht beobachtet.



Schema 12: *In situ* Bildung einer Palladiumcarben-Verbindung in [BMIM][Br].

Entsprechend diesen Beobachtungen führt *Calo et al.* erfolgreich die Reaktion von Phenylbromid mit Acrylaten in Tetraalkylammoniumbromid mit einem Benzothiazolcarbenkomplex durch (Abb. 4)^[57].

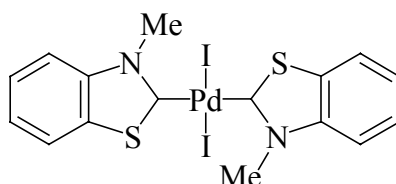


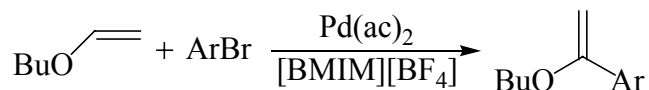
Abbildung 4: Carbenpalladium-Katalysator bei der Heck-Reaktion.

2.4.1.4 Dreiphasige Reaktionsführung

Die dreiphasige Reaktionsführung ist eine elegante Variante der Heck-Reaktion, bei der die Produkte und die salzigen Nebenprodukte einfach vom Katalysator abgetrennt werden können^[58]. Das System besteht aus [BMIM][BF₄], einer organischen und einer wässrigen Phase. Der Katalysator befindet sich im ionischen Medium und kann ohne Verlust an Aktivität bei ca. 95 %-igem Umsatz vielfach rezykliert werden.

2.4.1.5 Heck-Reaktion mit elektronenreichen Olefinen

Die Regioselektivität der Heck-Reaktion mit elektronenreichen Olefinen zeigt einen Anioneneffekt. Der Anteil des α -Produktes nimmt von den Arylhalogeniden zu den -tosylaten zu. Er wird ebenfalls bei der Verwendung der Bromide durch Zusätze von Silber- oder Thalliumsalzen mit schwach koordinierenden Anionen erhöht. *Xiao et al.* führt gemäß Schema 13 die regioselektive α -Arylierung von Butylvinylether in [BMIM][BF₄] durch^[59]. Der Vorteil dieser Methode ist die Verwendung von preiswerteren Arylbromiden unter Verzicht auf Silber- oder Thalliumsalze.



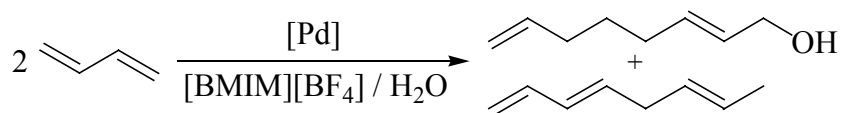
Schema 13: Regioselektive Heck-Reaktion mit elektronenreichen Olefinen.

2.4.2 Dimerisierung von Butadien

In neutralen, schwachkoordinierenden 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat- und hexafluorophosphatschmelzen wird die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Butadien durchgeführt^[60]. Die Verwendung des ionischen Lösungsmittels ermöglicht auch hier eine zweiphasige Reaktionsführung und die erfolgreiche Wiedergewinnung des Katalysators. Außerdem beobachten die Autoren einen wesentlichen Aktivitätsanstieg des Katalysators im Vergleich zur Reaktion in Tetrahydrofuran.

2.4.3 Telomerisierung

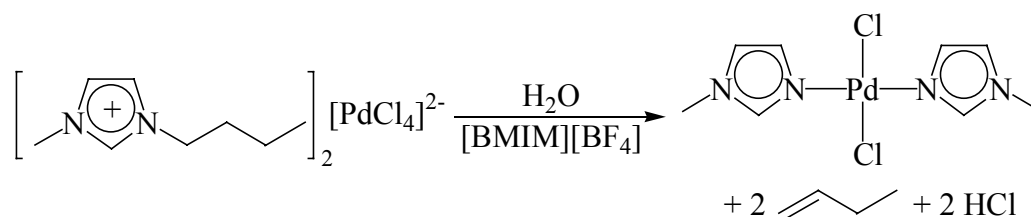
Die Gruppe um *de Souza* untersucht die Telomerisierung von 1,3-Butadien mit Wasser unter Palladiumkatalyse in [BMIM][BF₄]^[61]. Dabei wird neben dem Telomer Octa-2,7-dien-1-ol auch das 1,3,6-Octatrien erhalten (Schema 14).



Schema 14: Telomerisierung unter Palladiumkatalyse.

Die Aktivität des Katalysators wird mit einer TOF von 118 h⁻¹ angegeben und kann durch das Arbeiten unter CO₂-Druck auf 204 h⁻¹ gesteigert werden. Interessanterweise findet die Reaktion bei 70 °C in einem einphasigen Reaktionssystem statt, beim Abkühlen auf 5 °C bildet sich jedoch eine ionische Katalysatorphase und eine Produktphase aus. Auf diese Weise wird eine einfache Produktabtrennung möglich und die ionische Katalysatorphase kann wiedergewonnen werden. Sie kann ohne merklichen Aktivitätsverlust mehrfach verwendet werden.

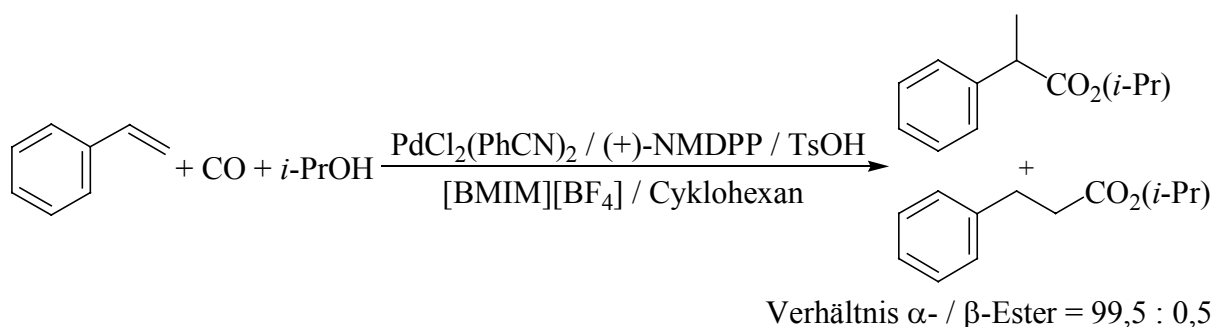
Die Katalysatorvorstufe $[\text{BMIM}]_2 [\text{PdCl}_4]$ kann röntgenspektroskopisch analysiert werden. Die Autoren beschreiben die Aktivierung dieses Komplexes über eine Palladium(IV)-Verbindung, die sich durch oxidative Addition des 1-Butyl-3-methylimidazoliumkations unter Spaltung der C-N-Bindung bildet und anschließend in das Bis(methylimidazol)palladiumdichlorid zerfällt (Schema 15). Diese Reaktion wird allerdings nur in Anwesenheit von Wasser beobachtet.



Schema 15: Aktivierung der Katalysatorvorstufe $[\text{BMIM}]_2[\text{PdCl}_4]$.

2.4.4 Alkoxy-carbonylierung

Eine interessante, zweiphasige Variante der Palladium-katalysierten Alkoxy-carbonylierung von Styrol und Styrol-derivaten wird von *Monteiro et al.* beschrieben^[62]. Im System $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ / Cyclohexan werden beispielsweise Styrol, Isopropanol und Kohlenmonoxid zu 2-Phenylpropionsäureisopropylester umgesetzt. Dabei kann mit (+)-Neomenthyl-diphenylphosphan [(+)-NMDPP] als Ligand das Produkt in hoher Ausbeute und in sehr guter Regioselektivität erhalten werden (Schema 16). Die beobachtete asymmetrische Induktion ist sehr gering ($ee < 5\%$).



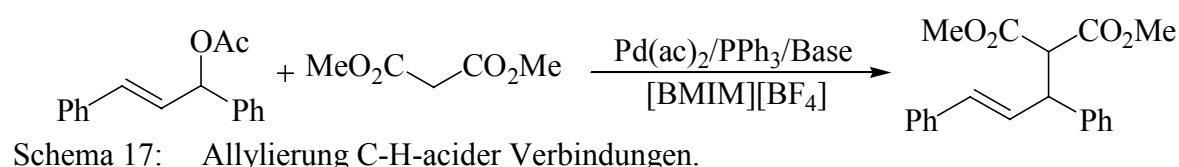
Schema 16: Alkoxy-carbonylierung unter Palladiumkatalyse.

Mizumshima et al. beschreiben die Alkoxy-carbonylierung von Arylhalogeniden in 1-Butyl-3-methylimidazoliumschmelzen^[63]. Durch die Verwendung von $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu der Reaktion ohne ionische Flüssigkeit

verdreifacht. Dient [BMIM][PF₆] anstatt des Tetrafluoroboratsalzes als Lösungsmittel, wird die Reaktion weniger stark beschleunigt. Die ionische Katalysatorphase ist nicht ohne Verlust an Aktivität rezyklierbar.

2.4.5 Allylierung C-H-acider Verbindungen

Das 1,3-Diphenylallylacetat reagiert gemäß Schema 17 Palladium-katalysiert mit C-H-aciden Verbindungen wie z. B. dem Dimethylmalonat unter C-C-Verknüpfung. Die Reaktion kann homogen in [BMIM][BF₄] durchgeführt werden^[64].

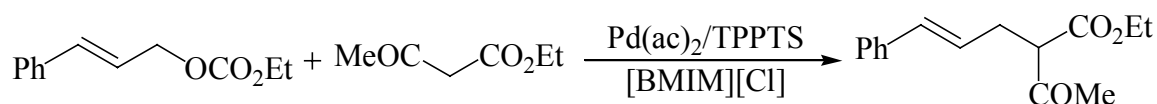


Interessant sind die Beschreibungen der Autoren zur Präformation des Katalysators. Wird dieser zusammen mit dem Liganden PPh₃ und der ionischen Flüssigkeit 20 min auf 80 °C erhitzt, zeigt er verglichen mit der Präformation ohne Schmelze eine dreifach höhere Aktivität. Mit Hilfe geeigneter organischer Lösungsmittel und Na₃TPPTS als Ligand kann die Reaktion zweiphasig, ohne „leaching“ des Katalysators und ohne Aktivitätsverlust über mehrere Zyklen durchgeführt werden.

Eine asymmetrische Variante der in Schema 17 aufgeführten Reaktion kann mit chiralen Ferrocenylphosphinopalladiumkatalysatoren in [BMIM][PF₆] durchgeführt werden^[65]. Bei Ausbeuten über 80 % wird ein Enantiomerenüberschuß von 74 % erreicht. Die Wiederverwendung der Katalysatorphase führt im Falle der zweiphasigen Reaktionsführung zu einer Abnahme der Selektivität.

2.4.5.1 Trost-Tsuji-Kupplung

De Bellefon et al. führt erfolgreich die Trost-Tsuji-Kupplung im zweiphasigen System [BMIM][Cl] / Methylcyclohexan durch^[66]. Gemäß Schema 18 wird Ethylzimtcarbonat mit Ethylacetoacetat umgesetzt.



Schema 18: Trost-Tsuji-Kupplung.

Bei der Verwendung von Na_3TPPTS als Ligand wird kein „leaching“ des Katalysators beobachtet. Aufgrund der besseren Löslichkeit der Substrate in der Katalysatorphase zeigt das System mit der ionischen Flüssigkeit eine 10-fach höhere Aktivität als das herkömmliche System Wasser / Butylnitril. Zusätzlich kann die Bildung des Zimtalkohols durch den Verzicht auf wässrige Medien vermieden werden.

2.4.6 Suzuki-Kreuzkupplung

Mathews et al. führen die Suzuki-Kreuzkupplung von Phenylbromid und Phenylboronsäuren gemäß Schema 19 in $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ durch^[67]. $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ dient als Katalysator, welcher vor der Reaktion in der ionischen Flüssigkeit zusammen mit dem Arylhalogenid bei 110 °C präformiert wird. Aufgrund dieses Vorgehens wird eine sehr große Steigerung der Aktivität der Reaktion im Vergleich zu den katalytischen Systemen ohne ionische Flüssigkeit erreicht. Die TON im ionischen Medium beträgt 455 h^{-1} verglichen mit einer TOF im herkömmlichen System von 5 h^{-1} . Zusätzlich kann die Katalysatorphase dreimal ohne Verlust an Aktivität rezykliert werden.

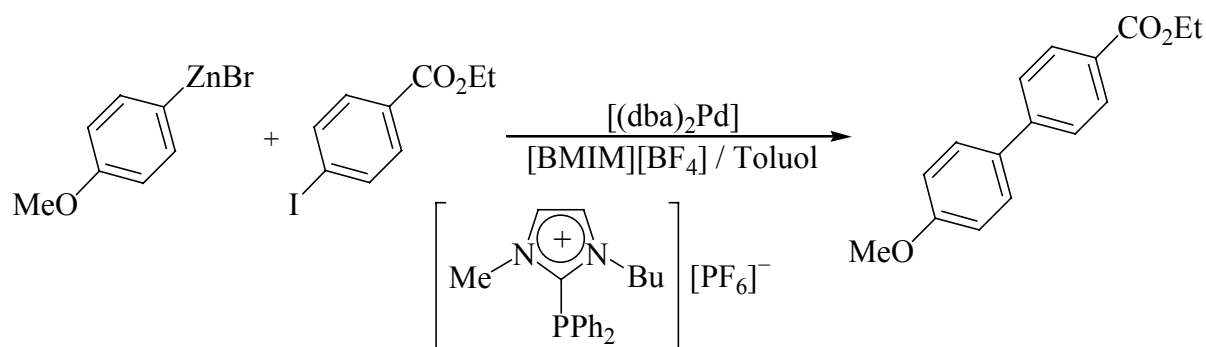


Schema 19: Suzuki-Kreuzkupplung.

2.4.7 Negishi-Kreuzkupplung

Knochel et al. beschreibt unter anderem die in Schema 20 aufgeführte Negishi-Kreuzkupplung in dem zweiphasigen System $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ / Toluol^[68]. Nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten und einer Katalysatorkonzentration von 2,0 mol-% wird das Produkt in einer 91 %-igen Ausbeute erhalten. Mit Hilfe des ebenfalls im Schema 20 abgebildeten, ionischen Phosphinliganden wird das Auswaschen des Katalysators in die

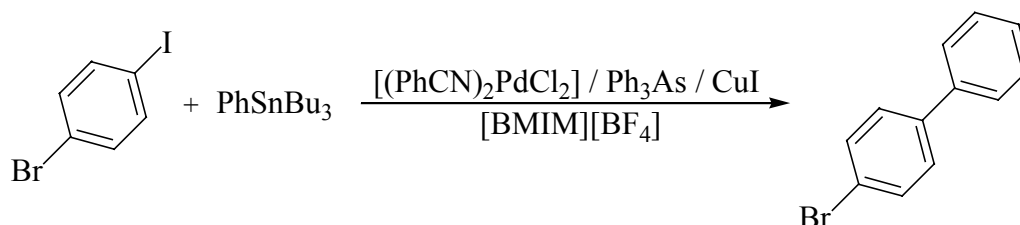
organische Phase verhindert. Die Katalysatorphase kann nicht ohne Verlust an Aktivität rezykliert werden.



Schema 20: Negishi-Kreuzkupplung.

2.4.8 Stille-Kupplung

Handy et al. beschreibt die in Schema 21 aufgeführte Stille-Kupplung in $[BMIM][BF_4]$ ^[69]. Nach einer Reaktionszeit von 18 h und einer Katalysatorkonzentration von 5,0 mol-% wird das Kupplungsprodukt in einer 80 %-igen Ausbeute erhalten.



Schema 21: Stille-Kupplung.

2.4.9 Hydrierung

Gemäß Schema 22 kann Methylsorbat Palladium-katalysiert hydriert werden^[70]. Die Reaktion wird zweiphasig mit $[BMIM][BF_4]$ und einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Im Gegensatz zur einphasigen Reaktion wird hier das Substrat selektiv nur einfach hydriert, da das Produkt während der Reaktion aus der Katalysatorphase extrahiert wird.



Schema 22: Selektive Einfachhydrierung.

Generell kann aufgrund der in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten festgestellt werden, daß der Einsatz ionischer Flüssigkeiten bei Palladium-katalysierten Reaktionen vielfach zu höheren Aktivitäten der Reaktionen aber auch vereinzelt zu größeren Stabilitäten der Katalysatoren wie im Fall der Phosphin-freien Heck-Reaktion führt.

Einen Sondereffekt in Imidazoliumschmelzen stellt die Bildung von Carbenpalladiumkomplexen dar, der zur Beschleunigung der Heck-Reaktion in Gegenwart von [BMIM][Br] führt. Die Steigerungen der Aktivität anderer basischer Systeme etwa der Allylierung und der Suzuki-Kreuzkupplung könnte auch auf die *in situ* Bildung von Carbenkomplexen zurückzuführen sein, da allen drei Reaktionen die oxidative Addition eines Arylhalogenids an eine Palladium(0)-Verbindung zugrunde liegt und diese durch die Elektronen-reichen Carbenliganden beschleunigt wird.

Weiterhin können viele Palladium-katalysierte Reaktionen mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten zweiphasig durchgeführt werden, wobei das Auswaschen des Katalysators aus der ionischen Katalysatorphase häufig durch den Einsatz von Liganden mit ionischen Resten wie Na₃TPPTS verhindert wird.

Aufgrund des großen Interesses an der zweiphasigen Reaktionsführung mit ionischen Flüssigkeiten wird auf die Zweiphasenkatalyse im nächsten Kapitel näher eingegangen, wobei verschiedene Lösungsmittelkonzepte verglichen werden.

2.5 Zweiphasenkatalyse

Homogen katalysierte Reaktionen laufen meist unter milden Bedingungen ab und zeichnen sich häufig durch eine hohe Selektivität aus. Ihr großer Nachteil besteht allerdings in der schwierigen Abtrennung des Katalysators von der Reaktionsmischung. Üblich ist die destillative Gewinnung der Produkte, wobei sich die thermisch labilen Metallorganyle meist zersetzen. Dies führt bei hohem Wert des verwendeten Metalls zu einer aufwendigen Rückgewinnung des Katalysators. Diese Problematik kann durch eine zweiphasige Reaktionsführung überwunden werden.

Als erstes Beispiel einer zweiphasigen Reaktionsführung sei der von der Shell großtechnisch durchgeführte SHOP-Prozeß erwähnt. Es existieren zwei Anlagen mit einer Kapazität von je 1 Mio t/a. Ethen wird Nickel-katalysiert zu α -Olefinen oligomerisiert^[71]. Das Lösungsmittel ist 1,4-Butandiol. Im Laufe der Reaktion bilden die Produkte eine zweite Phase aus. Der Katalysator verbleibt im Lösungsmittel.

Der Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Prozeß ist wohl der bekannteste Fall einer Zweiphasenkatalyse in Wasser. Er ist in mehreren Anlage, die jeweils eine Kapazität von ca. 300.000 t/a haben, realisiert. Propen wird Rhodium-katalysiert mit Synthesegas zu Butyraldehyd hydroformyliert^[71]. Der Katalysator verbleibt in der wässrigen Phase. Zur Produktgewinnung wird die organische Phase einfach abgetrennt. Die Verwendung von Wasser als Katalysatormedium wurde erst durch die Entwicklung des Na_3TPPTS durch Kuntz 1975 ermöglicht.^[72]

Die wichtigsten Lösungsmittelkonzepte für die zweiphasige Reaktionsführung basieren auf Wasser, Polyethern, perfluorierten, organischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten und werden im Folgenden erläutert.

2.5.1 Wasser

Wasser ist das preiswerteste und gesundheitlich unbedenklichste Lösungsmittel. Neben der Hydroformylierung wird es technisch bei der Cooligomerisierung von Myrcen unter Rhodiumkatalyse, der Hydrierung von Aldehyden unter Rutheniumkatalyse und der Telomerisierung von Butadien mit Wasser unter Palladiumkatalyse angewandt. Die Entwicklung zweiphasiger Systeme fällt leicht, da die meisten organischen Substanzen nur schlecht mit Wasser mischbar sind. Dies hat gleichzeitig den Nachteil, daß sich etliche Substrate nur in geringer Konzentration in der Katalysatorphase lösen. Viele „homogen“ katalysierte Reaktionen im wässrigen Medium laufen daher in Phasengrenzschichten oder an der Phasengrenze selber ab. Dies führt häufig zur Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund von Transportprozessen. Zur Verbesserung dieser Situation müssen oft Mediatoren oder Tenside eingesetzt werden. Die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse wird durch dessen hohe Reaktivität gegenüber vielen metallorganischen Verbindungen beschränkt. Hierbei können Metall-Kohlenstoff-Bindung hydrolytisch gespalten oder katalytisch-inaktive Metalloxide, -hydroxide und -alkoxide gebildet werden. Ein weiterer Nachteil von Wasser ist dessen schwierige Aufarbeitung nach einer Verunreinigung

mit organischen Substanzen. Verläuft dies unvollständig, kann es zu Belastungen der Umwelt führen.

Bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel für organische Reaktionen zeigen sich reaktionskinetische Einflüsse, die auf zwei Effekte zurückgeführt werden^[71]: Den hydrophoben Effekt und den Polaritätseffekt. Die mehr oder weniger hydrophoben, organischen Substrate befinden sich zum Zeitpunkt der Reaktion in einem Lösungsmittelkäfig (Abb. 5). Sie schließen das Lösungsmittel aus der Reaktionssphäre aus. Aufgrund des großen inneren Drucks des Wassers werden die Reaktionspartner näher aneinander gebracht als in organischen Lösungsmitteln, woraus eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit folgt.

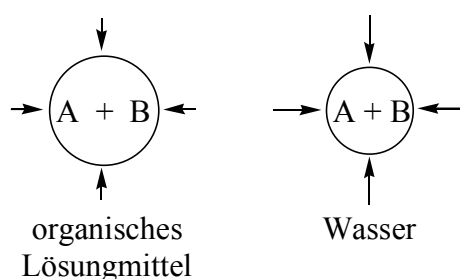


Abbildung 5: Hydrophober Effekt.

Der Polaritätseffekt kann an Hand der Betrachtung von Grund- und Übergangszuständen der Reaktionspartner verdeutlicht werden (Abb. 6). Entsprechend den unterschiedlichen Solvationsenthalpien liegen die Grundzustände der in Wasser gelösten organischen Substrate energetisch höher als in organischen Lösungsmitteln. Einen großen Anteil an diesen energetischen Unterschieden hat das Aufbrechen der inneren Struktur des Wassers unter Verlust von Wasserstoffbrückenbindungen.

Aufgrund der hohen Polarität des Wassers werden polare (unpolare) Übergangszustände besser (schlechter) solvatisiert als in organischen Lösungsmitteln. Die Solventeinflüsse müssen zusammen betrachtet werden: Sind im wässrigen Medium die Solvationsenthalpien für die Substrate kleiner als die Solvationsenthalpie des Übergangszustandes verglichen zu der Situation im organischen Medium, so ist die Aktivierungsenergie in Wasser geringer.

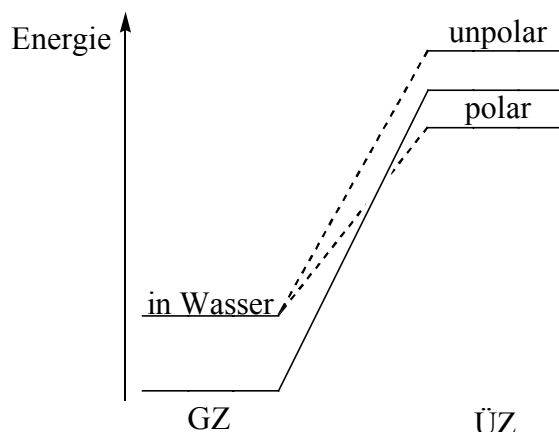


Abbildung 6: Energieniveauschema einer Reaktion im wässrigen und im organischen Medium.

Allgemein sind die Aktivierungsenergien einer Reaktion in verschiedenen Medien nicht gleich. Merkliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit ergeben sich aber nur, wenn sich die Solvatationsenthalpien des Grund- und des Übergangszustandes bei dem Wechsel des Lösungsmittels in entgegengesetzte Richtungen verändern.

2.5.2 Polyether

Polyether sind preiswerte, gesundheits- und umweltfreundliche Substanzen. Ihre Löslichkeitseigenschaften können nur in einem beschränkten Bereich variiert werden. Ihre Hydrophilie nimmt mit der Kettenlänge und dem Sauerstoffanteil zu. In umgekehrter Weise sind die Verbindungen umso unpolarer, je kürzer die Kettenlängen und je kleiner ihr Sauerstoffanteil ist. Mischungen aus Polyethern mit organischen Lösungsmitteln sind vielfach thermomorph mit oberem kritischen Mischungspunkt. Das System PEG / Methylenchlorid mit Massenanteilen des Ethers zwischen 1 bis 60 % wird bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ einphasig^[73]. Das Mischungsverhalten des ternären Systems 20 mol-% (Ethylenoxideinheit) PEG / 50 mol-% Methylenchlorid / 30 mol-% Heptan führt bei $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Homogenität und ist von der Kettenlänge des Ethers weitgehend unabhängig.

Bisher sind wenige Arbeiten veröffentlicht, bei denen Polyether als Katalysatorphase verwendet werden. Loh *et al.* führt in einer Mischung aus Methanol, PEG und Heptan die Hydrierung von 1-Hexen mit dem kationischen Katalysator $[\text{COD}(\text{dppe})\text{Rh}][\text{PF}_6]$ durch^[73]. Es wird kein Verlust der Rhodiumverbindung durch „leaching“ in die organische Phase

beobachtet, und die Katalysatorlösung kann acht mal ohne Verlust an Aktivität rezykliert werden. Um die Löslichkeitseigenschaften von Katalysatoren zu verbessern können Polyether-funktionalisierte Liganden eingesetzt werden. Diese sind synthetisch leicht zugänglich^[74]. Allerdings können die Eigenschaften des Katalysators durch derartige Liganden beeinflusst werden. *Suades et al.* weist die mehrfach Koordinierung des 55-Krone-55 funktionalisierten Triphenylphosphin-Liganden unter Einbeziehung der Ethergruppen nach^[75]. Entsprechend können die Polyether als schwach koordinierende Lösungsmittel verstanden werden.

2.5.3 Perfluorierte Verbindungen

Trotz vieler positiver Eigenschaften der perfluorierten Lösungsmittel, wie der chemischen Inertheit, der thermischen Stabilität, der Nichtbrennbarkeit und der hohen Sauerstofflöslichkeit, verhindert ihr sehr hoher Preis bisher jegliche technische Anwendung. Es werden vornehmlich unpolare perfluorierte Alkane, Ether und Amine eingesetzt, deren Lösungseigenschaften wenig variabel sind. Daher ist der günstigste Fall einer Zweiphasenkatalyse in diesen Medien, wenn unpolare Substrate, die gut mit der Katalysatorphase mischbar sind, in polare Produkte überführt werden^[71]. Bei erhöhter Temperatur zeigen unpolare, perfluorierte Lösungsmittel häufig eine gute Mischbarkeit mit polaren organischen Verbindungen, während sich das System beim Abkühlen entmischt. Eine interessante Anwendung perfluorierter Alkane ist die Hydroformylierung höherer Olefine, wie 1-Decen, unter Rhodiumkatalyse. Die Olefine lösen sich schon bei Raumtemperatur gut. Unter Reaktionsbedingungen sind auch die Aldehyde gelöst. Beim Abkühlen auf 15 °C findet eine Phasentrennung statt. Die Produkte können dekantiert und das Katalysatormedium zurückgeführt werden.

Auch im Falle der perfluorierten Lösungsmittel müssen Liganden maßgeschneidert werden, um das Auswaschen des Katalysators in die Produktphase zu verhindern. Hierzu werden partiell fluorierte Verbindungen dargestellt. Um den elektronenziehenden Einfluß der Fluor-substituenten auf die elektronischen Eigenschaften des Liganden so gering wie möglich zu halten, werden „spacer“ zwischen dem Phosphor und den perfluorierten Ketten eingebaut (Abb. 7).

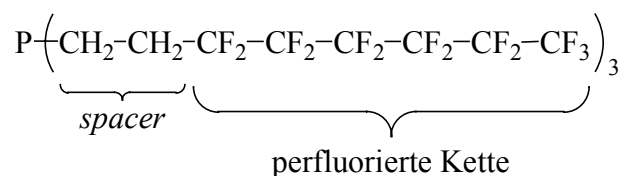


Abbildung 7: Partiell fluorierter Phosphinligand.

Mit dem in Abbildung 7 aufgezeigten Liganden wird bei der Hydroformylierung von 1-Decen die gleichen Selektivitäten wie mit Triphenylphosphin erreicht.

2.5.4 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten weisen die größte Variationsbreite der Löslichkeitseigenschaften der hier behandelten Lösungsmittel auf. Diese Eigenschaften lassen sich durch die geeignete Auswahl der verwendeten Anionen und Kationen in einem weiten Bereich gezielt verändert. Es können zweiphasige Systeme sowohl mit polaren als auch mit unpolaren organischen Verbindungen entwickelt werden.

Die meisten Katalysatoren, die in homogenen Reaktionen eingesetzt werden, sind komplexe Verbindungen von Übergangsmetallen. Ihre Löslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten sind sehr gut, wenn es sich um geladene oder leicht polarisierbare Moleküle handelt. Zusätzlich fällt die Darstellung chemisch modifizierter Liganden, die für die Zweiphasenkatalyse geeignet sind, leicht.

Für die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Reaktionsmedium in der homogenen Katalyse sind die koordinativen Eigenschaften des Anions der Schmelze von Bedeutung. Die meisten Anionen der Schmelzen können als Ligand an Übergangsmetallkomplexe koordinieren und sie greifen somit konkurrierend in das Substrat-Katalysator-Koordinationsgleichgewicht ein. Die Aktivität des Katalysators nimmt mit der Katalysator-Anion-Bindungsstärke ab. Gerade bei kationischen Katalysatoren kann dies zur vollständigen Deaktivierung führen. Die folgende Tabelle 2 zeigt, daß die Koordinationsstärke des Anions der Schmelze in einem weiten Bereich variiert werden kann.

Tabelle 2: Koordinationsfähigkeit von Anionen

stark koordinierend	schwach koordinierend	nicht koordinierend
Cl^-	AlCl_4^-	Al_2Cl_7^-
Ac^-	CuCl_2^-	$\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$
NO_3^-	SbF_6^-	Cu_2Cl_3^-
SO_4^{2-}	BF_4^-	Cu_3Cl_4^-
	PF_6^-	

Die Koordination eines Pyridinium- oder Imidazoliumkations an ein Übergangsmetall, z. B. in Form von sandwichartigen Verbindungen, wurde bisher nicht beobachtet. Allerdings bilden sich vielfach Imidazolcarbenkomplexe durch Deprotonierung des Imidazoliumkations in basischem Medium oder durch oxidative Addition des Kations der Schmelze an niedervalente Übergangsmetallverbindungen. Eine weitere Möglichkeit der Koordination von organischen Kationen, die elektronenarme π -Systemen besitzen, ist die Ausbildung von Chargetransferkomplexen mit Molekülen, die elektronenreiche π -Systemen tragen. *Gibson et al.* beschreibt eine Einschlußverbindung des N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumbis(hexafluorophosphats) in einen Diphenylkronenether^[76]. Entsprechende Wechselwirkungen könnten Pyridinium- und Imidazoliumkationen mit Liganden von Übergangsmetall- π -Komplexen eingehen.

Weiterhin werden bei vielen Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten Sondereffekte wie Selektivitäts- und Aktivitätssteigerungen gefunden. Bezüglich der Aktivierung von Reaktionen könnten Parallelen zum hydrophoben Effekt und zum Polaritätseffekt des Wassers bestehen, da die ionische Natur der Lösungsmittel einerseits auf große innere Kräfte schließen läßt und andererseits zu polaren Löslichkeitseigenschaften führt.

Da sich das Feld der Reaktionsführung mit ionischen Flüssigkeiten erst entwickelt, sind bislang wenig toxikologische Untersuchungen durchgeführt worden. Trotz des großen Potentials dieser Lösungsmittel spricht der zur Zeit noch hohe Preis gegen die meisten technischen Anwendungen.

2.5.4 Lösungsmittelkonzepte im Vergleich

Abschließen für dieses Kapitel wird eine Übersicht der Vor- und Nachteile der hier behandelten Lösungsmittelkonzepte gegeben (Tab. 3).

Tabelle 3: Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Lösungsmittelkonzepte.

Lösungsmittel	Preis	Toxizität	Polarität	Variabilität	Reaktivität	Sondereffekte
Wasser	sehr gering	keine	polar	keine	hoch	wenig
Polyether	gering	gering	wenig polar	wenig	gering	wenig
perfluorierte	sehr hoch	gering	unpolar	sehr wenig	keine	wenig
IL	hoch	wenig bekannt	variabel	sehr große	variabel	viele

Die Verwendung von Wasser ist aufgrund der Einfachheit der Systeme und des niedrigen Preises immer dann vorzuziehen, wenn es sich inert gegenüber den Substraten, den Produkten und dem Katalysator verhält.

Das Konzept der ionischen Flüssigkeiten weist die meisten Vorteile der hier verglichenen Lösungsmittel auf. Der Hauptgrund hierfür sind die variablen Löslichkeitseigenschaften. Zusätzlich ist es das einzige Konzept, welches schwach koordinierende, polare Lösungsmittel bereitstellt, die zweiphasige Mischungen mit organischen Lösungsmitteln bilden.

Die Löslichkeitseigenschaften von perfluorierten Lösungsmitteln und Polyethern sind nur in speziellen Fällen vorteilhaft für die Zweiphasenkatalyse, da ihre zweiphasigen Mischungen mit organischen Substanzen meist termomorphes Verhalten aufweisen, so daß die Phasentrennung bei einem Prozeß einen weiteren Schritt darstellen würde.

2.6 Aufgabenstellung

Für die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester sind eine Vielzahl katalytischer Systemen bekannt, wobei die aktivsten unter Rhodiumkatalyse ablaufen. Diese von *Brookhart* entwickelten Systeme sind teuer, so daß ihre Modifizierung durch preiswertere Rhodiumverbindungen und Säuren von Interesse ist.

Die von *Tkatchenko et al.* entwickelten Palladium-basierenden Katalysatorsysteme weisen eine hohe Selektivität bezüglich der linearen Dimere auf, besitzen aber nur geringe Aktivitäten und Stabilitäten. Die Entwicklung von Ligandensystemen, die sowohl zu hohen Aktivitäten und Selektivitäten führen, als auch den Katalysator stabilisieren können, stellt eine große Herausforderung dar.

Der Einsatz ionischer Flüssigkeiten führt bei der Heck-Reaktion, der Allylierung C-H-acider Verbindungen und der Suzuki-Kupplung zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei diesen drei Reaktionen bestehen die aktiven Formen des Katalysators höchstwahrscheinlich aus neutralen Palladiumverbindungen. Außerdem laufen diese Reaktionen im basischen Milieu ab. Bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester besteht die aktive Form des Katalysators vermutlich aus einer kationischen Palladiumverbindung. Zusätzlich werden bei den *Tkatchenko*-Systemen Säuren eingesetzt. Daher ist der Einfluß ionischer Flüssigkeiten auf die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester von besonderem Interesse.

Durch die Entwicklung eines zweiphasigen Reaktionssystems könnte die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester näher an ihre technische Verwirklichung gebracht werden. Der Einsatz kationischer Palladiumkatalysatoren bei dieser Reaktion erfordert die Verwendung von schwach-koordinierenden und inerten Lösungsmitteln. Ionische Flüssigkeiten können so gewählt werden, daß sie diesen Anforderungen genügen. Da sich kationische Übergangsmetallorganyle gut in ionischen Flüssigkeiten lösen, besteht die Hoffnung, daß die Palladiumkatalysatoren durch das ionische Medium immobilisiert werden. Während zweiphasige Systeme mit ionischen Flüssigkeiten und unpolaren organischen Substanzen leicht zu verwirklichen sind, stellt sich die Frage, ob dies auch für die recht polaren Dimere des Acrylsäuremethylesters möglich ist.

3 Versuchsergebnisse und Diskussion

Diese Arbeit behandelt die Übergangsmetall-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester. Das einleitende Kapitel beschreibt die Analytik der isomeren Dimere. Im weiteren wird die Eignung verschiedener Übergangsmetallverbindungen als Katalysator behandelt.

Der Hauptteil dieser Arbeit beschreibt die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester und besteht aus vier Themenfeldern. Zunächst werden katalytische Systeme mit einzähnigen Liganden beschrieben. Hierbei wird sich um ein tieferes Verständnis der Tkatchenko-Systeme bemüht. Die katalytischen Reaktionen in diesem Teil werden in reinem Acrylat durchgeführt. In dem anschließenden Kapitel wird auf den Einfluß ionischer Flüssigkeiten auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Dimerisierung eingegangen. Die dort beschriebenen katalytischen Reaktionen werden alle in Acrylsäuremethylester mit einem Zusatz von Schmelze durchgeführt. Der dritte Abschnitt stellt die Wirkung zweizähniger Liganden auf die Stabilität und die Aktivität des Katalysators und die Selektivität der Reaktion vor. Da die meisten dieser Liganden in saurem Medium zweifach protoniert werden und sich aus reinem Acrylat abscheiden, müssen organische Lösungsmittel oder ionische Flüssigkeiten als Cosolventien verwendet werden. Der vierte Teil beschreibt die Entwicklung eines zweiphasigen, kontinuierlichen Reaktionssystems für die Dimerisierung. Die Zweiphasigkeit wird mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten und mit ihnen nicht mischbarer organischer Lösungsmittel erzeugt.

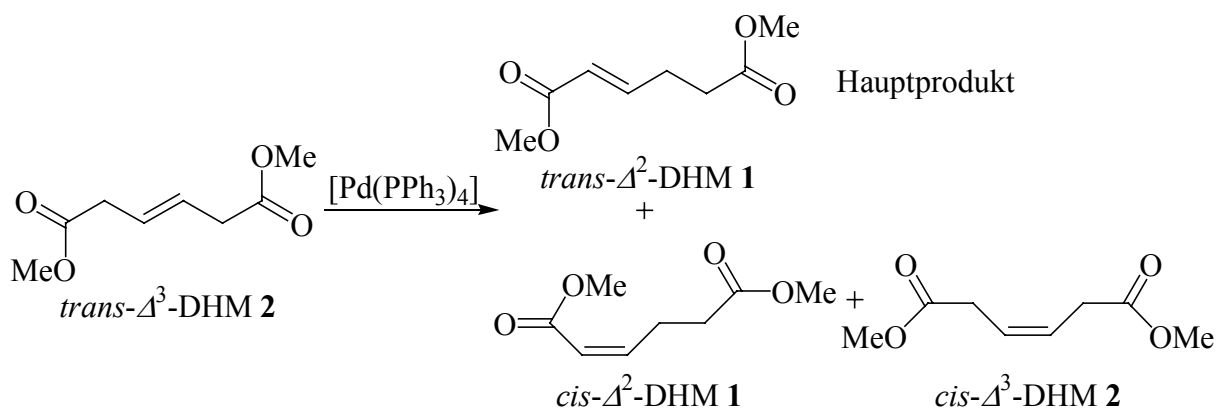
Das letzte Kapitel dieser Arbeit beschreibt die Dimerisierung und Codimerisierung anderer funktionalisierter Olefine mit einem ausgewählten Palladium-basierenden Katalysatorsystem. Die Aktivität dieses Systems gegenüber verschiedenen Olefinen ist für die Anwendungsbreite des zweiphasigen, kontinuierlichen Reaktionsmodus von Interesse.

3.1 Bestimmung der isomeren Produkte

Hauptprodukt der Palladium-katalysierten Dimerisierung ist das *trans*- Δ^2 -Dihydrodimethylmuconat (*trans*- Δ^2 -DHM) *trans*-1. Dieses wird ohne weitere Aufarbeitung im Isomerenmisch der Reaktionsprodukte mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Das *trans*- Δ^3 -Dihydrodimethylmuconat (*trans*- Δ^3 -DHM) *trans*-2 wird durch Veresterung der entsprechenden Disäure mit methanolischer Bortrifluoridlösung dargestellt. Durch Anreicherung der Verbindung *trans*-2 im Produktgemisch der Palladium-katalysierten Dimerisierung wird dessen Retentionszeit im Gaschromatogramm bestimmt.

Beim Erhitzen des *trans*- Δ^3 -DHMs *trans*-2 in Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphino)palladium bilden sich schon bei kurzer Reaktionszeit signifikante Mengen eines weiteren Isomers. Vermutlich handelt es sich um das *cis*- Δ^3 -DHM *cis*-2 (Schema 23). Im weiteren Reaktionsverlauf findet auch die Umlagerung der Doppelbindung statt. Es werden die *cis*- und *trans*-Isomere des Δ^2 -DHM 1 gebildet, wobei nach langer Reaktionszeit das *trans*- Δ^2 -DHM *trans*-1 als Hauptprodukt erhalten wird. Die Retentionszeiten der vier Isomere im Gaschromatogramm können eindeutig den einzelnen Verbindungen durch Beobachten ihrer Konzentrationsänderungen während der Isomerisierungsreaktion zugeordnet werden. Der umgekehrte Weg nämlich die Isomerisierung des *trans*- Δ^2 -DHM *trans*-1 führt zu dem selben Ergebnis.

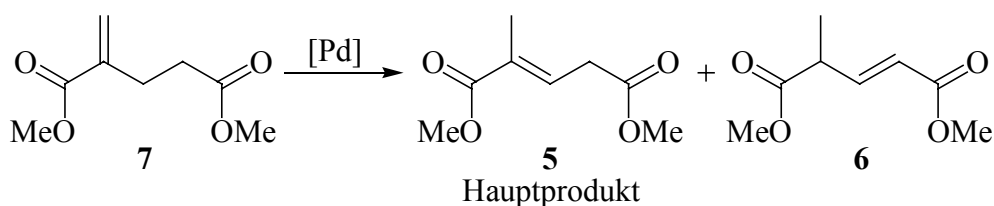


Schema 23: Isomerisierung des *trans*- Δ^3 -DHMs *trans*-2.

Das Dimethyl-2-methylenglutarat 7 bildet sich selektiv bei der Phosphin-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester. Bei dieser Reaktion kann auf eine Übergangs-

metallkomponente verzichtet werden. Es folgt wieder die Anreicherung dieser Verbindungen im Produktgemisch der Palladium-katalysierten Dimerisierung.

Das Dimethyl-2-methylenglutarat **7** kann unter Palladiumkatalyse isomerisiert werden. Es wird gemäß Schema 24 das Δ^2 -Dimethyl-2-methyl-2-pentendioat **5** als Hauptprodukt generiert. Im Gaschromatogramm wird ein drittes Isomer beobachtet. Es handelt sich vermutlich um das Δ^4 -Dimethyl-2-methyl-3-pentendioat **6**. Die *cis*-Verbindungen konnten weder NMR- noch GC-analytisch nachgewiesen werden.



Schema 24: Isomerisierung des Dimethyl-2-methylenglutarats **7**.

3.2 Variation der Präkatalysatoren

3.2.1 Dimerisierung unter Rhodiumkatalyse

Die von Brookhart *et al.* entwickelten Rhodiumkatalysatoren weisen bei sehr guter Linearität der Produkte die höchste Aktivität aller aus der Literatur bekannten katalytischen Systeme bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester auf^[2]. Ihre technische Anwendung wird durch den Einsatz teurer Borsäuren, deren Anionen fluorierte Arylborate sind, und Präkatalysatoren erschwert. In diesem Kapitel wird daher die Möglichkeit zur Verwendung preiswerter Säuren und Präkatalysatoren untersucht.

3.2.1.1 Variation der Säure

Es werden Tetrafluorborsäure und Bis(trifluormethansulfon)amid in der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Bis(ethylen)pentamethylcyclopentadienylrhodium-Katalyse verwendet.

Die Reaktionslösungen werden durch Auflösen des Katalysators in Acrylsäuremethylester und anschließender Zugabe der Säure bei 0 °C erzeugt, wobei homogene Mischungen erhalten werden. Die Reaktionen laufen in einer Wasserstoffatmosphäre ab.

Das aus der Literatur bekannte Ergebnis mit [H][BARF] ist an erster Stelle in der Tabelle 4 eingetragen. Nach 24 Stunden wird eine TON = 6500 erreicht, welches die höchste Aktivität der hier behandelten Systeme darstellt. Zusätzlich weist der Katalysator auch nach dieser Reaktionszeit noch Aktivität auf.

Tabelle 4: Dimerisierung unter Pentamethylcyclopentadienylrhodiumkatalyse

Nr.	Anion	T / °C	TON (1 bar H ₂) / mol/mol	TON (5 bar H ₂) / mol/mol
1	[BARF] [−]	60	6500	
2	[BTA] [−]	55	1510	1815
3	[BF ₄] [−]	80	1350	1550

System: 250 mmol MA, 0,05 mmol Cp*Rh(C₂H₄)₂, 0,06 mmol Säure; 10 h.

Das System 2 weist bei 55 °C in beiden Versuchen eine höhere Aktivität als das System 3 bei 80 °C auf. Dies könnte die Folge einer im Vergleich zum Bis(trifluormethansulfon)amids stärkeren Bindung des Tetrafluoroboratanions durch den kationischen Katalysator sein. Jedoch gilt das Tetrafluoroboratanion als schwächer koordinierend. Die geringe Aktivität des Systems 3 könnte auf einer schnelleren Umwandlung des Katalysators in eine inaktive Form bei höherer Temperatur beruhen. Diese Nebenreaktion könnte der Grund für die niedrige Reaktionstemperatur bei den von *Brookhart et al.* durchgeführten Versuchen sein.

Die Erhöhung des Wasserstoffdrucks führt bei beiden Systemen zu größeren Aktivitäten. Dies entspricht der in Kapitel 2.2.1 des allgemeinen Teils beschriebenen mechanistischen Vorstellung zur Rhodium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester, bei der eine Deaktivierung des Katalysators durch den Verlust von Wasserstoff erwähnt wird.

Untersuchungen zum Aktivitätsverlauf der Systeme 2 und 3 belegen, daß in beiden Systemen die Reaktion nach ca. 30 Minuten beendet ist. Diese frühzeitige Deaktivierung des Katalysators könnte auf die Koordination der Anionen zurückzuführen sein und wird bei der Verwendung von fluorierten Tetraarylbor säuren nicht beobachtet. Folglich sind weder das

Bis(trifluormethansulfon)amid noch die Tetrafluorborsäure ein guter Ersatz der von *Brookhart et al.* verwendeten fluorierten Tetraarylborsäuren.

3.2.1.2 Variation der Rhodiumkatalysatoren

Es werden die in Tabelle 5 aufgeführten Präkatalysatoren in die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester eingesetzt. Sie sind wesentlich preiswerter als die von *Brookhart et al.* verwendeten Rhodiumverbindungen.

Die Reaktionsmischungen werden durch Auflösen der Rhodiumverbindungen im Substrat und Zusätzen der Additive bei Raumtemperatur erzeugt.

Die meisten der *in situ* Systeme der Tabelle 5 sind so gewählt, daß eine Möglichkeit zur Ausbildung von kationischen Alkylkomplexen des Rhodiums in der Oxidationsstufe +III besteht. Die selben Merkmale besitzen auch die von *Brookhart et al.* verwendeten Katalysatoren.

Tabelle 5: Variation der Rhodiumkatalysatoren

Nr.	System	[HOEt ₂][BF ₄]	TON / mol/mol
1	[(COD)Rh(acac)]	4 Äq.	6
2	1 [(Ph ₃ P) ₃ RhCl] + 1 AgBF ₄	4 Äq.	4
3	1 [(Ph ₃ P) ₃ RhCl] + 1 AgBF ₄ / 1bar H ₂		4
4	[Allyl(Ph ₃ P) ₂ RhCl ₂] + 2 AgBF ₄		1

System: 50 mmol MA, 0,10 mmol Katalysator, 0,6 mmol [Et₂OH][BF₄]; 24 h, 80 °C.

Bei dem System 1 könnte Cyclooctadien (COD) als Ligand der katalytisch aktiven Spezies dienen, während der Acetylacetonatoligand (acac) durch die Säure protoniert wird und die Koordinationssphäre des Katalysators verläßt. Der Katalysator könnte durch weitere Säure oxidiert werden, so daß kationische Rhodiumverbindungen in der Oxidationsstufe +III generiert werden. Jedoch zeigt das System nur eine geringe katalytische Aktivität.

Im System 2 wird der Wilkinson-Katalysator verwendet und im Gegensatz zum System 1 dient Triphenylphosphin als Ligand. Das Chlorid des Präkatalysators wird durch das Silbersalz abstrahiert und durch die Oxidation der Säure könnten kationische Rhodium-

verbindungen in der Oxidationsstufe +III generiert werden. Auch dieses System weist nur eine geringe katalytische Aktivität auf.

Die Aktivierung des Wilkinson-Katalysators mit Silbertetrafluoroborat und Wasserstoff im System 3 der Tabelle 5 führt zur selben katalytischen Aktivität wie das System 2. Die Ausbildung von kationischen Rhodiumverbindungen in der Oxidationsstufe +III ist hier über eine oxidative Addition des Wasserstoffs an den Präkatalysator denkbar.

Im System 4 der Tabelle 5 dient ebenfalls Triphenylphosphin als Ligand. Durch Abstraktion der Chloridliganden des Präkatalysators wird eine kationische Allylrhodiumverbindung in der Oxidationsstufe +III generiert. Hier wird die geringste katalytische Aktivität aller in Tabelle 5 aufgeführten Systeme erreicht, was vielleicht auf die Stabilität der Rhodium-Allyl-Bindung zurückzuführen ist.

Zusammenfassend muß zum Kapitel 3.2.1 festgehalten werden, daß es nicht gelungen ist, die teuren Brookhart-Systeme durch geeignete preiswertere zu ersetzen. Weder die Aktivierung des Bis(ethylen)pentamethylcyclopentadienylrhodiums mit Bis(trifluormethansulfon)amid oder Tetrafluorborsäure noch die Rhodiumverbindungen mit Triphenylphosphin- oder Cyclo-octadienliganden führen zu guten katalytischen Ergebnissen.

3.2.2 Dimerisierung unter Katalyse der Gruppe-10-Metalle

Die katalytische Aktivität von Phosphinnickel- und Palladiumverbindungen bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester wird in Kapitel 2.2.1 des allgemeinen Teils erwähnt. Um das Verhalten der Gruppe-10-Metalle zu vergleichen, werden die in Tabelle 6 aufgeführten Tetrakis(triphenylphosphin)-Verbindungen dieser beiden Metalle und des Platins als Katalysatoren eingesetzt.

Die Reaktionen werden in reinem Acrylat durchgeführt, was zu homogenen Reaktionsmischungen führt. Die Katalysatoren werden mit Tetrafluorborsäure aktiviert, da sonst keine Reaktion erfolgt. Höchstwahrscheinlich werden kationische Komplexe der Metalle in der Oxidationsstufe +II durch die Oxidation mit der Säure erzeugt.

Die Tabelle 6 zeigt die katalytischen Ergebnisse bei der Verwendung der Tetrakis(triphenylphosphin)-Verbindungen der Gruppe-10-Metalle.

Tabelle 6: Katalytische Aktivität der Gruppe-10-Metalle.

Nr.	Katalysator	TON / mol/mol
1	$[(PPh_3)_4Ni]$	6
2	$[(PPh_3)_4Pd]$	146
3	$[(PPh_3)_4Pt]$	6

System: 50 mmol MA, 0,10 mmol $(PPh_3)_4M$,
0,6 mmol $[Et_2OH][BF_4]$; 24 h, 80 °C.

Der Aktivitätsanstieg von Versuch 1 nach 2 findet eine mögliche Erklärung in der größeren Oxophilie des Nickels im Vergleich zum Palladium. Der Sauerstoff der Carboxylatfunktionen im Substrat und in den Produkten kann als σ -Donator an die Katalysatoren binden. Je stärker die σ -Donatoren an das Zentralmetall gebunden sind, um so weniger aktiv ist der Katalysator. Weiterhin könnte die geringere Aktivität des Systems 1 im Vergleich zum System 2 auf den kleineren Ionenradius des Nickels und den großen sterischen Anspruch des Triphenylphosphinliganden zurückzuführen sein. *Wilke et al.* beschreibt, daß Phosphine mit kleinen Kegelwinkeln wie das Trimethylphosphin zu besseren Ergebnissen führen^[15]. Zusätzlich weist das Nickel ein höheres Normalpotential als das Palladium auf, was zu einer unvollständigeren Aktivierung des Präkatalysators durch Oxidation mit der Tetrafluorborsäure führen könnte.

Die Abnahme der Aktivität von Versuch 2 nach 3 ist auf die allgemein inere Natur der Platinverbindungen im Vergleich zu denen des Palladiums zurückzuführen. Weiterhin ist es möglich, daß katalytisch inaktive Verbindungen des Platins in der Oxidationsstufe +IV durch Oxidation mit der Tetrafluorborsäure erzeugt werden.

In der homologen Reihe der Gruppe-10-Metalle erweist sich die Tetrakis(triphenylphosphino)-Verbindung des Palladiums- vor der des Platins- und der des Nickels als die geeignetste. Aus diesem Grund werden im nächsten Kapitel verschiedene Verbindungen des Palladiums als Katalysatoren in die Dimerisierung eingesetzt.

3.2.3 Palladiumkatalysatoren

Zur Überprüfung einiger aus der Literatur bekannter Systeme und um ein tieferes Verständnis der Merkmale, die ein aktiver Palladiumkatalysator besitzen muß, zu erlangen, werden die in Tabelle 7 aufgeführten Katalysatoren in die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester eingesetzt. Hierbei werden die homogenen Reaktionsmischungen wie im vorigen Kapitel erzeugt.

Tabelle 7: Palladiumkatalysatoren

Nr.	Katalysator	Zusatz ^{a)}	TON / mol/mol	Bemerkung
1 ^{b)}	1 Äq. [Pd(acac) ₂] / 10 Äq. PBu ₃	16 Eq. HBF ₄	229	
2	[(PPh ₃) ₄ Pd]	6 Eq. HBF ₄	146	
3	[(PhCN) ₄ Pd(BF ₄) ₂]		23	viele Isomere
4	[(PhCN) ₂ PdCl ₂]		4	viele Isomere
5	[(PPh ₃) ₂ PdPhI]	1 Eq. AgBF ₄	17	
6	[(PPh ₃) ₂ PdPhI]		2	
7	[(PPh ₃) ₂ PdMeI]	1 Eq. AgBF ₄	2	TON (MC) = 6,1 %

a) Äquivalente zum Katalysator,

b) Erzeugung der Reaktionsmischung gemäß der Methode 1 des Kapitels 3.3.3, MA : Katalysator = 2500 : 1.
System: 50 mmol MA, 0,10 mmol Katalysatorsystem; 24 h, 80 °C.

Die höchste Aktivität weist der Versuch 1 mit einem typischen von *Tkatchenko et al.* verwendeten Katalysatorsystem auf. Als Ligand der katalytisch aktiven Spezies dient das Tributylphosphin, während die Acetylacetonatoliganden durch die Zugabe der Säure protoniert werden und die Koordinationssphäre des Katalysators verlassen. Es werden also kationische Palladiumverbindungen in der Oxidationsstufe +II generiert.

Die zweithöchste Aktivität weist der Versuch 2 auf, bei dem der im Vergleich mit den Alkylphosphinen weniger basische Triphenylphosphinligand verwendet wird. Das Tetrakis(triphenylphosphino)palladium wird vermutlich durch die Zugabe der Säure oxidiert, so daß *in situ* kationische, Phosphin-stabilisierte Palladiumverbindungen generiert werden. Ähnliche Merkmale besitzen auch die von *Tkatchenko et al.* verwendeten katalytischen Systeme.

Der Vergleich der Versuche 3 und 4 bzw. 5 und 6 zeigt, daß die kationischen Palladiumverbindungen ihren neutralen Analoga in der katalytischen Aktivität überlegen sind.

Entsprechend den Beobachtungen von *Barlow et al.* wird bei den Versuchen 3 und 4 der Tabelle 7 viel Δ^3 -DHM **2** generiert^[12], was auf einen zu den Versuchen 1 und 2 unterschiedlichen Mechanismus der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester hinweisen könnte. Dies könnte wie in Kapitel 2.2.2 des allgemeinen Teils erwähnt auf die Verwendung von Nitril- anstatt von Phosphinliganden zurückzuführen sein. Die geringe Aktivität der Systeme 3 und 4 ist die Folge der ungenügenden Stabilisierung des Palladiums durch die Benzonitrilligand.

Entsprechend zu den von *Brookhart* verwendeten Allylpalladiumverbindungen stellen die Aryl- und Alkylpalladiumkomplexe der Versuche 5 und 6 der Tabelle 7 typische Metallhydridgeneratoren dar. Allerdings werden hier sehr kleine Aktivitäten erreicht, was im Vergleich zu den Brookhart-Systemen an dem doppelt so hohen Verhältnis von Ligand zu Metallkomponente liegen könnte.

Im Versuch 7 wird der Iodidligand des Präkatalysators durch das Silbersalz abstrahiert, was zur Ausbildung eines kationischen Bis(phosphino)methylpalladiumkomplexes führt. Dieses System weist zwar nur eine geringe Aktivität auf, es ist aber interessant, daß in einer stöchiometrischen Reaktion zwischen der Methylpalladiumverbindung und dem Substrat in 6,1 %-iger Ausbeute Methylcrotonat (MC) gebildet wird. Dies legt die Vermutung einer Aktivierung des Präkatalysators über ein Palladiumhydrid nahe. Eine Berechnung, die nur den aktiven Anteil des Katalysators berücksichtigt, führt zu einer TON = 33.

Zur Dimerisierung von Acrylsäuremethylester eignen sich vor allem kationische Palladiumkatalysatoren, die durch Phosphinliganden stabilisiert werden. Hierbei weisen die *Tkatchenko*-Systeme im Vergleich zu Alkyl- und Arylpalladiumverbindungen hohe Aktivitäten auf.

3.2.4 Dimerisierung unter Katalyse weiterer Metalle

In der Tabelle 8 sind Verbindungen von solchen Metallen aufgeführt, die bisher noch nicht auf ihre katalytische Aktivität bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester untersucht worden sind. Hintergrund dieses Vorgehens ist die Suche nach neuen katalytischen Systemen. Hierbei werden die homogenen Reaktionsmischungen wie im vorigen Kapitel erzeugt.

Tabelle 8: Atypische Präkatalysatoren.

Nr.	Katalysator	Zusatz ^{a)}	TON / mol/mol
1	Cp ₂ ZrMeCl	1 Äq. AgBF ₄	0,1
2	[Cp [*] Cr(CO) ₂] ₂	2 Äq. HBF ₄	0,5
3	[CpMo(CO) ₂] ₂	2 Äq. HBF ₄	0,7
4	[CpW(CO) ₃] ₂	2 Äq. HBF ₄	0,7
5	[Cp [*] Fe(CO) ₂] ₂	2 Äq. HBF ₄	0,4

a) Äquivalente zum Katalysator.

System: 50 mmol MA, 0,10 mmol Katalysator; 24 h, 80 °C.

Die Aktivitäten aller Systeme fallen gering aus. Ein Grund hierfür könnte die größere Oxophilie der in Tabelle 8 verwendeten Metalle im Vergleich zu den späten Übergangsmetallen, deren katalytische Aktivität bekannt ist, sein. Dies könnte zu stabilen und somit katalytisch inaktiven Verbindungen führen.

3.2.5 Zusammenfassung des Kapitels 3.2

Die von *Brookhart et al.* verwendeten katalytischen Systeme zur Dimerisierung von Acrylsäuremethylester basieren auf teuren Rhodiumverbindungen und teuren Säuren. Die Versuche mit preiswerteren Rhodium-basierenden Systemen führen zu wesentlich geringeren Aktivitäten, so daß eine Weiterentwicklung der Rhodiumkatalysatoren hinsichtlich ihrer technischen Anwendbarkeit wenig erfolgversprechend erscheint.

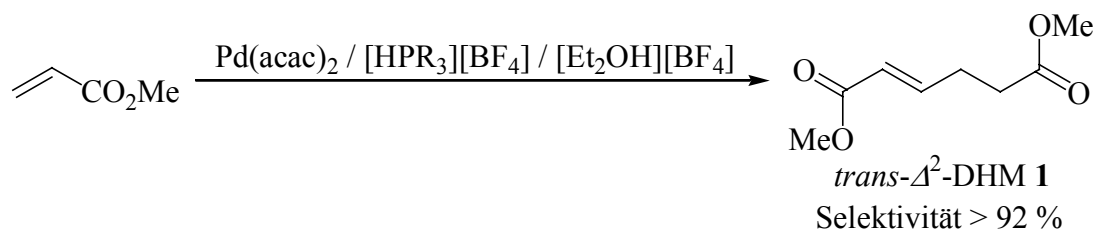
Das Palladium weist im Vergleich zu den anderen Metallen der 10. Gruppe die höchste katalytische Aktivität bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester auf. Kationische Phosphinkomplexe dieses Metalls sind besonders aktiv. Allgemein wird eine große Abhängigkeit der Aktivität der Palladiumkatalysatoren und der Selektivität der Reaktion von der Verwendung der Liganden beobachtet. Diese Steuerung durch die Liganden bietet ein großes Entwicklungspotential für die Palladium-katalysierte Dimerisierung.

Die neuen Systeme zur Dimerisierung von Acrylsäuremethylester basierend auf Zirkon, Chrom, Molybdän, Wolfram und Eisen weisen nur sehr geringe katalytische Aktivitäten auf.

3.3 Palladium-katalysierte Reaktion mit einzähnigen Liganden

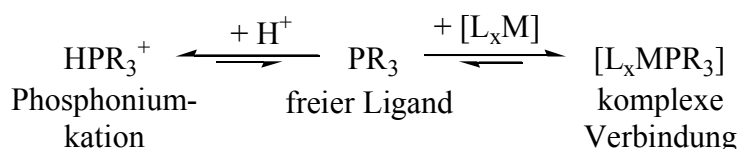
3.3.1 Die *Tkatchenko*-Systeme

Die bereits bekannten katalytischen Systeme von *I. Tkatchenko* bilden den Ausgangspunkt der Versuchsplanung zur Dimerisierung von Acrylsäuremethylester (Schema 25)^[4]. In einem typischen System dient Bisacetylacetonatopalladium als Präkatalysator. Dieser wird mit etherischer Hydrogentetrafluorboratlösung aktiviert, und bildet zusammen mit dem Liganden und dem Substrat *in situ* die katalytisch aktive Spezies. In den *Tkatchenko*-Systemen werden vorwiegend einzähnige Trialkylphosphine als Ligand verwendet. Die Selektivität der Reaktion bezüglich des Δ^2 -DHM **1** kann schon in diesen einfachen Systemen größer als 92 % betragen.



Schema 25: Typisches *Tkatchenko*-System (R=Alkyl).

Die Liganden werden in protonierter Form als Hydrophosphoniumverbindungen eingesetzt. Diese Verbindungen können aufgrund der Mobilität des Protons als „latente“ Liganden aufgefaßt werden. Die Anzahl der metallgebundenen Liganden ist abhängig von der Acidität des Phosphoniumsalzes und den koordinativen Eigenschaften der korrespondierenden Base. Sie kann über die Konzentration des Salzes und der Protonen gesteuert werden. Wählt man ein System mit Protonenüberschuß, wird die Konzentration des freien Phosphins minimiert (Schema 26).

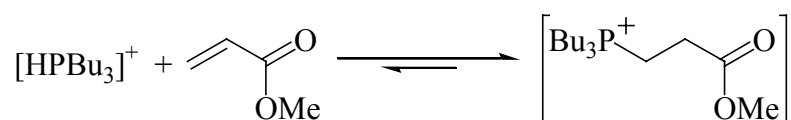


Schema 26: Gekoppelte Gleichgewichte zwischen Hydrophosphoniumsalz, freiem Phosphin und koordiniertem Ligand.

Hintergrund der Verwendung von Hydrophosphoniumverbindungen ist die Vermeidung der Phosphin-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester zum 2-Methyldimethylglutarat **7**. Allerdings reagieren auch die Hydrophosphoniumverbindungen mit dem Substrat, und zwar in Form einer Michael-artigen Addition, die im folgenden Kapitel näher erläutert wird.

3.3.2 Michael-artige Reaktion von Hydrophosphoniumsalzen

Hydrophosphoniumsalze addieren an typische Michael-Akzeptoren^[18b]. Dies ist im Schema 27 am Beispiel einer Tributylphosphoniumverbindung und dem Acrylsäuremethylester dargestellt. Das Gleichgewicht liegt weit auf der Seite des Addukts und ist bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages nahezu erreicht.



Schema 40: Michael-artige Reaktion von Tributylphosphoniumverbindungen mit Acrylsäuremethylester.

Die Reaktion kann mittels quantitativer ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. In Abbildung 8 sind die Umsätze pro Zeit einer Tributyl- und einer Triphenylphosphoniumverbindung dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der acideren Arylverbindung ist höher.

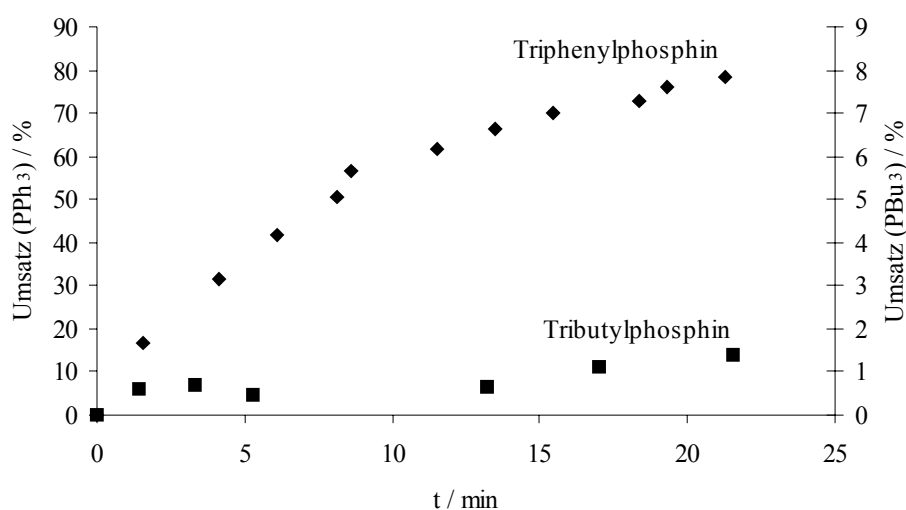
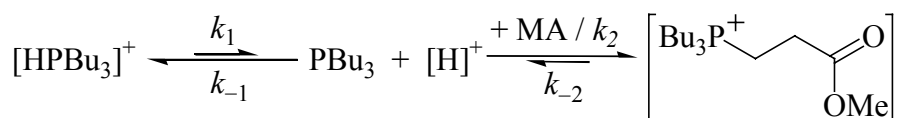


Abbildung 8: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von Tributyl- und Triphenylphosphoniumverbindung.

Der Zusatz katalytischer Mengen Base führt zu einer drastischen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Als Base dient hier das zum Hydrophosphoniumsalz korrespondierende Phosphin. Hingegen inhibiert schon eine minimale Erhöhung der Protonenkonzentration die Reaktion vollständig. Unter Verwendung von Tributylphosphoniumtetrafluoroborat und Acrylsäuremethylester wird bei 80 °C und einem Stoffmengenanteil an $[\text{HOEt}_2][\text{BF}_4]$ von 0,3 mol-% über 24 h kein Addukt gebildet.

Die Versuche zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich durch die Acidität des Systems und im speziellen durch die Acidität der Hydrophosphoniumverbindung beeinflusst wird. Daher kann der in Schema 28 dargestellte Mechanismus nahegelegt werden.



Schema 28: Mechanismus der Michael-artigen Reaktion zwischen Hydrophosphoniumverbindungen und Acrylsäuremethylester.

Die Hydrophosphoniumverbindung setzt unter Deprotonierung das Phosphin frei. Das Phosphin kann entgegen seiner Bildung wieder zurück zum Phosphoniumkation reagieren oder sich gemeinsam mit dem Proton an den Michael-Akzeptor anlagern. Letzteres läuft ein- oder zweistufig ab.

Der erste Schritt des in Schema 28 aufgeführten Mechanismus kann einzeln untersucht werden, indem das Phosphoniumsalz ohne Acrylsäuremethylester NMR-spektroskopisch betrachtet wird. Es ergibt sich, daß das Deprotonierungsgleichgewicht unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel weit auf der Seite des Hydrophosphoniumkations liegt:

$$k_{-1} \gg k_1$$

Weiterhin ergibt sich aus dem weit auf der Seite des Addukts liegenden Gleichgewicht der Michael-artigen Gesamtreaktion, daß der zweite Schritt des in Schema 28 aufgeführten Mechanismus ebenfalls weit auf der Seite des Addukts liegt:

$$k_2 \gg k_{-2}$$

Bei der NMR-spektroskopischen Betrachtung der Michael-artigen Reaktion kann das freie Tributylphosphin nicht detektiert werden. Grund hierfür ist dessen geringe Konzentration in

der Reaktionsmischung. Diese Tatsache entspricht den letzten beiden Feststellungen zu den Teilreaktionen des in Schema 28 aufgeführten Mechanismus.

Aus mechanistischer Sicht ergeben sich für die in Schema 28 aufgeführte Michael-artige Reaktion zwei Fälle:

- a) $k_{-1} \gg k_2$: Es handelt sich um eine Reaktion mit schnellem vorgelagerten Gleichgewicht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist zumindest bimolekular. Für die Gesamtkinetik folgt daher näherungsweise das selbe.
- b) $k_{-1} \ll k_2$: Das intermediär gebildete Phosphin reagiert sofort weiter zum Michael-Addukt. Die Deprotonierung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Gesamtkinetik ist näherungsweise unimolekular.

Es folgt die Ableitung einer Umsatzfunktion für die Michael-artige Reaktion mit Hilfe des formalkinetischen Ansatzes für den in Schema 28 aufgeführten Mechanismus.

Die Veränderung der Konzentration der Hydrophosphoniumverbindung mit der Zeit kann wie folgt formuliert werden:

$$\frac{d[HPR_3^+]}{dt} = k_{-1}[PR_3][H^+] - k_1[HPR_3^+] \quad (1)$$

Entsprechend dem Bodensteinschen Quasistationaritäts-Prinzip wird in einer ersten Annahme die Konzentration des freien Phosphins während der Reaktion als konstant betrachtet^[77]:

$$\frac{d[PR_3]}{dt} = k_1[HPR_3^+] - k_{-1}[PR_3][H^+] - k_2[PR_3][H^+][MA] + k_{-2}[R'PR_3^+] \approx 0 \quad (2)$$

Die Versuche werden mit äquimolaren Mengen an Acrylsäuremethylester und Hydrophosphoniumverbindung durchgeführt, daher folgt:

$$k_1[HPR_3^+] - k_{-1}[PR_3][H^+] - k_2[PR_3][H^+][HPR_3^+] + k_{-2}[R'PR_3^+] = 0 \quad (3)$$

Durch Umformen erhält man:

$$[PR_3] = \frac{k_1[HPR_3^+] + k_{-2}[R'PR_3^+]}{k_{-1}[H^+] + k_2[H^+][HPR_3^+]} \quad (4)$$

Die Änderung der Konzentration des Produkts ($R'PR_3^+$) ist aufgrund der geringen Konzentration der Zwischenprodukte umgekehrt zu der der Edukte, und ergibt sich zu:

$$\frac{d[R'PR_3^+]}{dt} = k_2[PR_3][H^+][MA] - k_{-2}[R'PR^+] \quad (5)$$

$$\frac{d[HPR_3^+]}{dt} = -k_2[PR_3][H^+][HPR_3^+] + k_{-2}[R'PR^+] \quad (6)$$

Der Zerfall des Produkts zum Phosphin kann aufgrund des weit rechts liegenden Gleichgewichts der Gesamtreaktion vernachlässigt werden:

$$\frac{d[HPR_3^+]}{dt} = -k_2[PR_3][H^+][HPR_3^+] \quad (7)$$

Durch Einsetzen von (4) in (7) und anschließend kürzen durch $k_2[H^+][HPR_3^+]$ erhält man:

$$\frac{d[HPR_3^+]}{dt} = -\frac{k_1[HPR_3^+] + k_{-2}[R'PR^+]}{\frac{k_{-1}}{k_2[HPR_3^+]} + 1} \quad (8)$$

Es wird zunächst ein früher Zeitpunkt der Reaktion mit geringem Umsatz betrachtet. Unter Vernachlässigung des Terms, der die Produktkonzentration enthält, und Kürzen durch $[HPR_3^+]$ ergibt sich:

$$\frac{d[HPR_3^+]}{dt} = -\frac{k_1[HPR_3^+]}{\frac{k_{-1}}{k_2[HPR_3^+]} + 1} = -\frac{k_1}{\frac{k_{-1}}{k_2[HPR_3^+]} + 1} \quad (9)$$

Weiteres Umformen und Integrieren unter den gegebenen Randbedingungen (Anfangskonzentration des Substrats = $[HPR_3^+]^0$ und $t^0 = 0$) führt zu:

$$\begin{aligned} \frac{k_{-1}}{k_2} \frac{d[HPR_3^+]}{[HPR_3^+]^2} + \frac{d[HPR_3^+]}{[HPR_3^+]} &= -k_1 dt \\ -\frac{k_{-1}}{k_2} \left(\frac{1}{[HPR_3^+]^0} - \frac{1}{[HPR_3^+]} \right) + \ln \left(\frac{[HPR_3^+]^0}{[HPR_3^+]} \right) &= k_1 t \\ \frac{[HPR_3^+]}{[HPR_3^+]^0} &= e^{-\frac{k_{-1}}{k_2} \left(\frac{1}{[HPR_3^+]^0} - \frac{1}{[HPR_3^+]} \right)} e^{-k_1 t} \end{aligned}$$

Der Umsatz U ergibt sich zu:

$$U = 1 - \frac{[HPR_3^+]}{[HPR_3^+]^0} = 1 - e^{-\frac{k_{-1}}{k_2} \frac{1}{[HPR_3^+]^0 (1-U)}} e^{-k_1 t} \quad (10)$$

Diese Funktion für den Umsatz enthält sowohl die Zeit als auch den Umsatz selber als Variable. Sieht man von der e-Funktion mit dem Umsatz im Exponenten ab, ergibt sich eine Umsatzfunktion, die erster Ordnung in der Zeit ist und durch die Geschwindigkeitskonstante k_1 bestimmt wird. Das Maß in dem die Umsatzfunktion (10) von einer Funktion erster Ordnung in der Zeit abweicht, hängt von dem Verhältnis von k_{-1} / k_2 ab.

Die Umsatzfunktion (10) kann einerseits dazu verwendet werden k_1 und andererseits das Verhältnis von k_{-1} zu k_2 zu bestimmen. Hierzu wird die im Schema 27 aufgeführte Umsetzung von Tributylphosphoniumtetrafluoroborat mit Acrylsäuremethylester bei 30 °C vermessen. Die Abbildung 9 zeigt das Meßergebnis in Form des relativen Umsatzes pro Zeit.

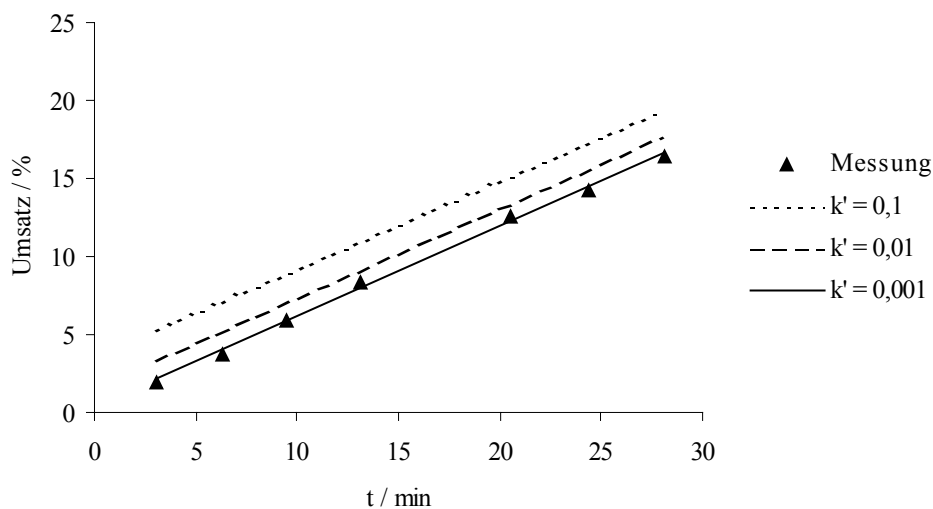
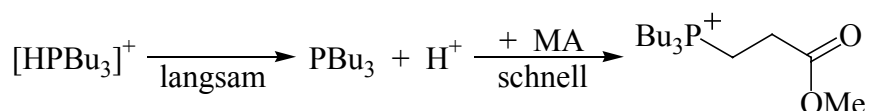


Abbildung 9: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.

Zusätzlich ist die Funktion des Umsatzes aus (10) mit drei unterschiedlichen Verhältnissen von k_{-1} zu k_2 abgebildet ($k' = k_{-1}/k_2$). Im Argument werden für die Variable U die gemessenen Werte des Umsatzes eingesetzt. Für $k_1 = 0,0064 \text{ h}^{-1}$ und ein möglichst kleines k' ergibt sich die beste Anpassung der approximierten Funktion an die Meßwerte. Dies wird an dem Kurvenverlauf der Umsatzfunktion (10) mit $k' = 0,001$ ersichtlich. Werden noch kleinere Werte für k' eingesetzt passen sich die approximierten Funktionen nur unwesentlich besser an die Meßwerte an. Hingegen führen größere Werte von k' zu einer zunehmenden Abweichung der approximierten Funktion, wie dies in Abbildung 9 durch den Kurvenverlauf der

Umsatzfunktion (10) mit $k' = 0,01$ bzw. $0,1$ und $k_1 = 0,0064 \text{ h}^{-1}$ verdeutlicht wird. Diese zwei Funktionen ließen sich zwar durch die Veränderung von k_1 besser anpassen, jedoch wird nie die optimale Situation wie bei möglichst kleinem k' und $k_1 = 0,0064 \text{ h}^{-1}$ erreicht, da die Steigung der Umsatzfunktion (10) mit zunehmendem k' flacher wird. Weiterhin zeigt die gute Übereinstimmung der Meßwerte mit der approximierten Umsatzfunktion bei kleinem k' , daß die Rückreaktion bei kleinen Umsätzen in guter Näherung vernachlässigt werden kann.

Abschließend kann zum Mechanismus festgehalten werden, daß es sich um eine Folgereaktion mit einem langsamen und somit geschwindigkeitsbestimmenden ersten Schritt handelt (Schema 29). Dies führt bei kleinen Umsätzen näherungsweise zu einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung in der Zeit.



Schema 29: Mechanismus der Michael-artigen Reaktion.

Das Arrheniusdiagramm zeigt die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion einer Tributylphosphoniumverbindung mit Acrylsäuremethylester bei drei unterschiedlichen Temperaturen (Abbildung 10). Es wird von einem kinetischen Ansatz erster Ordnung in der Zeit entsprechend der Funktion (10) mit sehr kleinem k' und $k_1 = 0,0064 \text{ h}^{-1}$ ausgegangen. Für die Reaktion ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 49,7 \text{ kJ/mol}$ und ein Stoßfaktor von $k^0 = 1,4 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$.

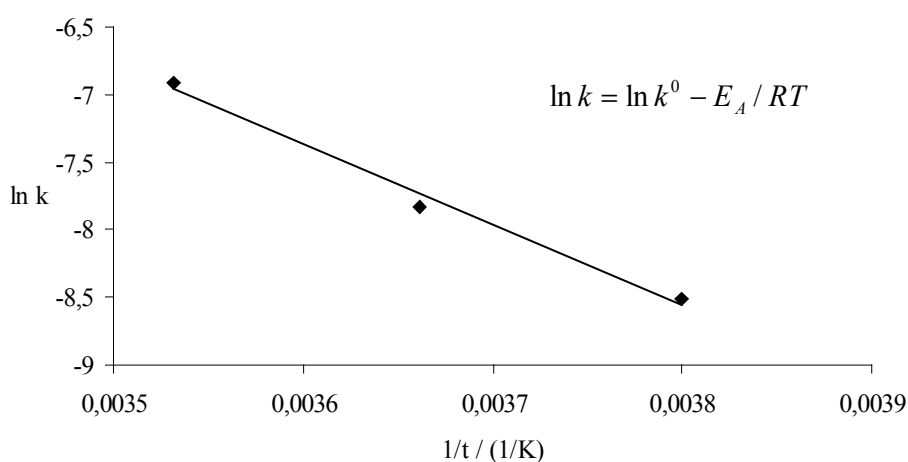
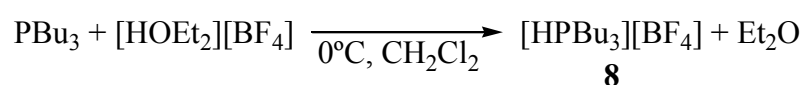


Abbildung 10: Arrheniusdiagramm.

3.3.3 Auswirkungen der Michael-artigen Reaktion auf die Katalyse

Bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester mit einem typischen Tkatchenko-System wird Tributylphosphoniumtetrafluoroborat **8** als Ligand eingesetzt. Letzterer wird gemäß Schema 30 durch Versetzen des Phosphins mit Tetrafluorborsäure bei 0 °C in Methylenchlorid dargestellt. Das Salz wird durch Zugabe von Diethylether bei –78 °C ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren des Rohprodukts aus THF bei –78 °C wird ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten, der nach NMR-spektroskopischer Untersuchung das reine Tributylphosphoniumtetrafluoroborat **8** darstellt.



Schema 23: Darstellung der Hydrophosphoniumsalze.

Bei der Vorbereitung der Reaktionsmischung zur Durchführung der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester wird das Hydrophosphoniumsalz verbraucht, wenn dessen Michael-artige Addition an das Substrat nicht durch die Zugabe überschüssiger Säure verhindert wird. In diesem Kapitel werden drei verschiedene Methoden zur Erzeugung der Katalyselösungen vorgestellt, um den Einfluß der Michael-artigen Reaktion auf die Ergebnisse der Dimerisierung aufzuzeigen.

Bei der **Methode 1** wird gemäß Schema 31 die homogene Reaktionslösung durch versetzen des Liganden mit Tetrafluorborsäure, Aufnehmen des Ansatzes und des Katalysators mit dem Substrat und Vereinigen der beiden Lösungen erzeugt. Anschließend wird zur Präformation des Katalysators noch 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.



Schema 31: Methode 1 zur Erzeugung der Katalyselösung.

Bei der **Methode 2** wird gemäß Schema 32 der Ligand mit Substrat aufgenommen, nach einer Zeit t wird Tetrafluorborsäure zugesetzt, der Katalysator wird im Substrat gelöst und die beiden Lösungen werden vereinigt. Anschließend wird zur Präformation des Katalysators noch 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.



Schema 32: Methode 2 zur Erzeugung der Katalyselösung.

Bei der **Methode 3** wird gemäß Schema 33 der Katalysator mit dem Liganden versetzt, der Ansatz mit dem Substrat aufgenommen und nach einer Zeit t Tetrafluorborsäure zugesetzt. Anschließend wird zur weiteren Präformation des Katalysators noch 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.



Schema 33: Methode 3 zur Erzeugung der Katalyselösung.

Die Methode 1 und 2 unterscheiden sich durch eine umgekehrte Reihenfolge der Zugabe von Säure und Substrat. Bei der zweiten Methode läuft während der Zeit t die Michael-artige Reaktion ab, während bei der ersten Methode diese Zeit $t = 0$ min ist. Bei der dritten Methode laufen während der Zeit t die Michael-artige Reaktion und die Präformation des Katalysators gleichzeitig ab. Die Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester in Abhängigkeit von den Methoden und der Zeit t .

Tabelle 9: Auswirkung der Michael-artigen Reaktion des Liganden auf die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester.

t / min	0	5	10	5	15	25	420
Methode	1	2	2	3	3	3	3
TOF / mol/mol h ^{a)}	137	164	28	229	169	174	121
TON / mol/mol ^{b)}	277 ^{c)}	579 ^{c)}	28 ^{d)}	–	–	–	–

a) TOF der ersten Stunde,

b) TON über 24 Stunden,

c) keine Zersetzung des Katalysators,

d) vollständige Zersetzung des Katalysators.

System: 50 mmol MA, 0,05 mmol Pd(acac)₂, 0,5 mmol [HPBu₃][BF₄],
0,3 mmol [Et₂OH][BF₄]; 80 °C.

Bei dem Vergleich der Methoden 1 und 2 ergibt sich bei der Verlängerung der Zeit t von 0 auf 5 Minuten eine Zunahme der Aktivität der Dimerisierung mit TOFs von 137 h⁻¹ und 164 h⁻¹. Grund hierfür ist höchst wahrscheinlich die geringere Konzentration des Liganden bei der Methode 2, da dieser teilweise durch die Michael-artigen Reaktion verbraucht wird. Dies wird

durch die geringe Stabilität des Katalysators bei der Methode 2 mit $t = 10$ min bestätigt. Hier wird unter vollständiger Zersetzung des Katalysators lediglich eine $\text{TOF} = 28 \text{ h}^{-1}$ erreicht, da sich der Ligand weitgehend mit dem Substrat umgesetzt hat.

Bei der Methode 3 stellen die Michael-artige Reaktion und die Präformation des Katalysators unter Anlagerung des Phosphinliganden Parallelreaktionen dar, bei denen das Phosphoniumsalz verbraucht wird. Die Verlängerung der Zeit t führt zu abnehmender Aktivität der Dimerisierung und zunehmender Stabilität des Katalysators. Dies könnte die Folge einer zunehmenden Anlagerung des Phosphins an den Katalysator mit der Zeit t sein, was bedeuten würde, daß die Präformation schneller als die Michael-artige Reaktion verläuft.

Die Versuche der Tabelle 9 belegen, daß die Ergebnisse der Dimerisierung mit unterschiedlicher Versuchsvorbereitung stark streuen. Hauptgrund hierfür ist die Michael-artige Addition des Hydrophosphoniumsalzes an das Substrat. Weiterhin ist der Erhalt des Liganden die Voraussetzung für stabile katalytische Systeme. Aus beiden Gründen sollte die Michael-artige Reaktion bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester verhindert werden. Daher wird bei allen folgenden katalytischen Versuchen dieser Arbeit nach der Methode 1 verfahren. Dies führt auch zu einer besseren Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Versuche, da die Michael-artige Addition je nach Charge und Art der Liganden, der Substrate und der Zusätze unterschiedlich schnell abläuft. Grund hierfür sind unterschiedliche Acidität der Systeme und verschiedene Reaktivitäten der Komponenten.

3.3.4 Konzentration des Liganden

Bei der Interpretation der Ergebnisse des Kapitels 3.3.3 ist vorausgesetzt worden, daß mehr Ligand zu einer Abnahme der Aktivität und einer Zunahme der Stabilität des Katalysators führt. Zur Untersuchung der Richtigkeit dieser These für die hier diskutierte Reaktion werden zwei Versuche mit unterschiedlicher Ligandkonzentration durchgeführt. Hierbei werden die homogenen Reaktionslösungen gemäß der Methode 1 erzeugt und der Ligand in Form seines Hydrophosphoniumsalzes eingesetzt.

Die Tabelle 10 zeigt die Versuchsergebnisse der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Variation der Menge des Liganden.

Tabelle 10: Einfluß der Konzentration des Liganden.

Nr.	[HPBu ₃][BF ₄] ^{a)}	TOF ^{b)} / mol / mol h	Selektivität ^{c)} / %
1	2 Äq.	205	91,5
2	10 Äq.	172	91,1

a) Äquivalente bezüglich des Katalysators,

b) TOF der ersten Stunde bezogen auf MA,

c) Selektivität bezogen auf Δ^2 -DHM.System: 30 mmol MA, 0,1 mmol Pd(acac)₂, 0,8 mmol [Et₂OH][BF₄]; 100 °C.

Während der einstündigen Reaktionszeit scheidet sich bei Versuch 1 mit weniger Ligand elementares Palladium ab. Die entsprechende Zersetzung des Katalysators kann unter gleichen Reaktionsbedingungen bei Versuch 2 nicht beobachtet werden. Trotz des Verlustes an Katalysator wird im Versuch 1 ein höherer Umsatz als bei Versuch 2 erreicht. Das katalytische System mit weniger Ligand ist somit aktiver.

3.3.5 Einzähnige Phosphinliganden

Die einzelnen in Tabelle 11 aufgeführten einzähnigen Phosphine besitzen spezifische elektronische Eigenschaften und sterische Ansprüche. Diese werden durch die elektronischen Parameter^[78] und die Tolman-Winkel^[79] ausgedrückt, die für die meisten Verbindungen ebenfalls in der Tabelle 11 angegeben werden. Beide Größen sind für die hier verwendeten Systeme nicht exakt und können daher nur als grobes Leitmaß aufgefaßt werden.

Die spezifischen Eigenschaften der Phosphinliganden bestimmen das Verhalten des Katalysators und führen daher zu unterschiedlichen katalytischen Ergebnissen. Durch die Variation der Phosphinliganden bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester kann eine Optimierung der Aktivität und der Selektivität der Reaktion erreicht und zusätzlich ein besseres Verständnis des katalytischen Systems gewonnen werden.

Die homogenen Reaktionsmischungen werden gemäß der Methode 1 des Kapitels 3.3.3 erzeugt. Allerdings erfolgt die Protonierung des Liganden zum Hydrophosphoniumsalz *in situ*, indem das Phosphin vorgelegt und mit Tetrafluorborsäure versetzt wird.

Tabelle 11: Einzählige Phosphinliganden.

Nr.	Ligand	TOF ^{a)} / mol / mol h	TON ^{b)} / mol / mol	Lin. ^{c)} / %	$\chi^{\text{FT}}_{\text{d)}$ / cm ⁻¹	Winkel ^{e)} / °
1	HPBu ₂	7	8	–	–	–
2	PMe ₃	18	71	–	8,55	118
3	PEt ₃	29	95	95,4	6,30	132
4	P(n-Pr) ₃	46	174	95,0	5,40	132
5	P(n-Bu) ₃	58	229	93,7	5,25	132
6	P(i-Pr) ₃	38	101	88,7	3,45	160
7	PCy ₃	–	26	84,3	1,40	170
8	P(t-Bu) ₃	0	4	–	0	182
9	PPh ₃	14	–	89,7	13,25	145
10	MePPh ₂	17	81	90,5	12,10	136

a) TOF der ersten Stunde bezogen auf MA,

b) TON über 24 h bezogen auf MA,

c) Linearität der Dimere ($\approx$ Selektivität bezüglich Δ^2 -DHM **1**),d) Elektronischer Parameter (Differenz der A₁-Streckschwingungen in (CO)₃LNi bezogen auf P(t-Bu)₃),

e) Kegelwinkel der Phosphine nach Tolman.

System: 50 mmol MA, 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,32 mmol HBF₄, 0,2 mmol Ligand, 80 °C, 24 h.

Versuch 1 zeigt, daß das sekundäre Phosphin als Liganden nicht geeignet ist. Vermutlich werden sehr stabile, katalytisch inaktive Palladiumphosphidverbindungen gebildet.

Wie ein Vergleich der Versuche 2 bis 5 zeigt, nimmt die Aktivität des Katalysators mit höherer Kettenlänge der Tri-*n*-alkylphosphine zu. Die Korrelation zwischen der Basizität des Liganden und der Aktivität des Katalysators stimmt mit den in Kapitel 2.2.2 des allgemeinen Teils erwähnten mechanistischen Vorstellungen zur Insertion und zur oxidativen Kupplung überein.

Der negative Einfluß des sterischen Anspruchs des Liganden auf die Aktivität der Reaktion wird bei der Verwendung von verzweigten Alkylphosphinen deutlich. Das katalytische System 6 mit Tri-*iso*-propylphosphin weist, verglichen mit System 4 mit Tri-*n*-propylphosphin, eine halb so große TON auf. Die Aktivitätsabnahme mit zunehmendem Kegelwinkel des Liganden setzt sich in den Versuchen 7 und 8 fort.

Die Linearität der Produkte entspricht nahezu dem Stoffmengenanteil des Δ^2 -DHMs **1** in der Dimerenfraktion. Sie nimmt ebenfalls mit größer werdendem Kegelwinkel der Trialkyl-

phosphine ab. Unter Voraussetzung des Metallhydridmechanismus kann dieser Sachverhalt anhand der Abbildung 11 erklärt werden. Aufgrund der elektronischen Struktur des Substrats erfolgt die Insertion des Olefins in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung bevorzugt unter Bildung der linearen Produkte. Hierbei wird die Konformation **1** in Abbildung 11 eingenommen, bei der die Carboxylatgruppe des Acrylatliganden dem Phosphin zugekehrt ist. Mit zunehmendem Raumanspruch des Phosphinliganden wird diese Situation energetisch ungünstiger, und die Wahrscheinlichkeit der Konformation **2** nimmt zu. Als Folge wird vermehrt das verzweigte Insertionsprodukt gebildet. Zu dem selben Ergebnis gelangt man, wenn die Analyse unter der Voraussetzung des Mechanismus der oxidativen Kupplung erfolgt.

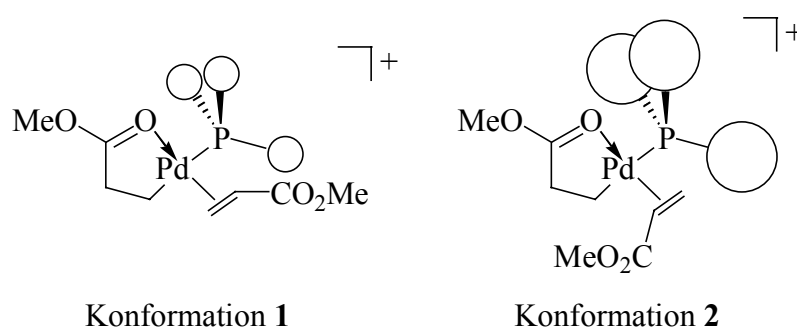


Abbildung 11: Einfluß des sterischen Anspruchs des Phosphinliganden.

Die Aktivität und die Selektivität des Systems 9 der Tabelle 11 mit Triphenylphosphin ist verglichen mit den Tri-*n*-alkylphosphinen schlecht. Dies entspricht der geringen Basizität und dem großen Kegelwinkel der Verbindung. Der Versuch 10 zeigt, daß der Ersatz eines Phenylsubstituenten durch einen Methylrest zu besseren Ergebnissen führt, da sowohl die Basizität gesteigert als auch der Kegelwinkel verringert wird.

Beide Systeme mit Arylphosphinliganden weisen eine geringere Stabilität des Katalysators im Vergleich zu den Alkylphosphinen auf, und führen häufiger zur Bildung von Polyacrylaten. Die Polymerisation verläuft vermutlich radikalisch, da sie durch die Zugabe von Radikalfängern, wie Hydrochinon und 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenol, unterdrückt werden kann. Im Kapitel 2.2.2.4 des allgemeinen Teils wird die radikalische Polymerisationen von Acrylsäuremethylester erwähnt, die durch die Zersetzung von Palladiumverbindungen induziert wird. Es wird beschrieben, daß die Polymerisationsneigung der Palladiumverbindungen mit zunehmender Schwäche des Ligandenfeldes stärker ausfällt. Dies entspricht den Beobachtungen bei den Versuchen aus Tabelle 6. Arylphosphine sind schwächere Liganden als ihre

Alkylanaloga und daher besitzen die Systeme 9 und 10 eine größere Neigung zur Polymerisation des Acrylats im Vergleich zu den anderen in Tabelle 6 aufgeführten Systemen.

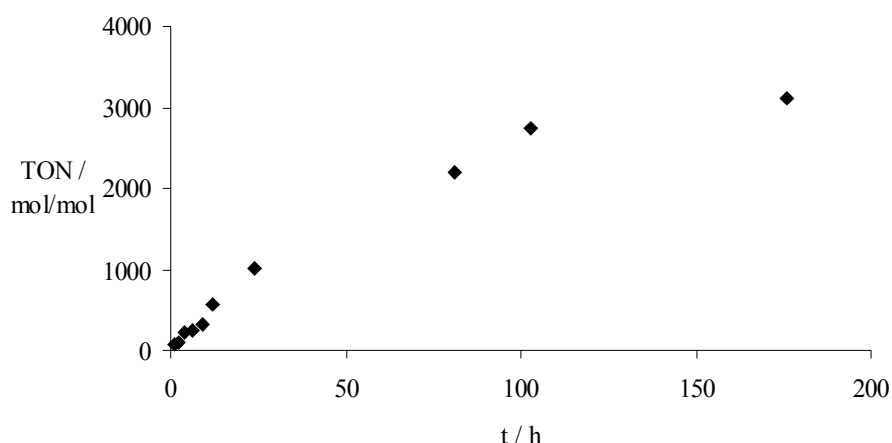
Das System 5 mit Tributylphosphin weist im Vergleich zu den anderen Systemen der Tabelle 6 bei guter Linearität der Dimere die höchste Aktivität auf. Dessen Langzeit-Verhalten wird im nächsten Kapitel näher untersucht.

3.3.6 Langzeit-Verhalten des katalytischen Systems

Die Veränderung der Aktivität eines Katalysators und der Verlauf der Selektivität einer Reaktion über die Zeit ist für die Beurteilung der Güte eines katalytischen Systems unerlässlich. So läßt sich die gesamte Leistungsfähigkeit des Katalysators bestimmen, die z. B. aus ökonomischer Sicht für die Kostenkalkulation eines Verfahrens von Interesse ist. Weiterhin werden wichtige Informationen über Zusammenhänge zwischen dem Verhalten des Katalysators und erzeugten Produkten und Nebenprodukten erhalten, die zu einem tieferen Verständnis des Systems führen können.

Zur Untersuchung des Langzeit-Verhaltens des katalytischen Systems mit Tributylphosphin wird die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester über 176 Stunden beobachtet. Die homogene Reaktionsmischung wird wie im vorherigen Kapitel erzeugt. Voruntersuchungen haben ergeben, daß das Systems schon nach ca. einem Tag keine Aktivität mehr aufweist. Dies kann durch die mehrfache, zusätzliche Zugabe von Tetrafluorborsäure teilweise kompensiert werden.

Die Abbildung 12 zeigt den Verlauf der Katalysatoraktivität über die Zeit. In der ersten Stunde wird eine $\text{TOF} = 64 \text{ h}^{-1}$ erreicht. Die Aktivität des Systems nimmt im weiteren Reaktionsverlauf stetig ab, so daß in der sechsten Stunde nur noch eine $\text{TOF} = 24 \text{ h}^{-1}$ erhalten wird. Insgesamt weist der Katalysator in den ersten sechs Stunden eine $\text{TON} = 240$ auf. Nach dieser Zeit werden ca. 7 Äquivalente Tetrafluorborsäure zugesetzt, wodurch die Reaktion aktiviert wird, so daß in den folgenden sechs Stunden eine $\text{TON} = 319$ erreicht wird. Nach 103 Stunden und 29 zusätzlichen Äquivalenten an Tetrafluorborsäure wird eine $\text{TON} = 2740$ erhalten. Trotz der Zugabe von Substrat und weiterer Säure wird in den folgenden 73 Stunden nur noch eine geringe Aktivität mit einer $\text{TON} = 370$ beobachtet. Hauptgrund hierfür ist die weitgehende Zersetzung des Katalysators zu schwarzem Palladium zum Ende der Reaktion.



System: 100 mmol MA, 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,2 mmol PBu₃, 0,32 mmol [Et₂OH][BF₄]; 80 °C.
 Zusätze: jeweils 0,14 mmol [Et₂OH][BF₄] nach 6, 12, 24, 81 und 103 h;
 50 mmol MA nach 103 h.

Abbildung 12: Langzeit-Verhalten des katalytischen Systems mit Tributylphosphin.

Während der gesamten Reaktionszeit beträgt die Linearität der Dimere 97,6 %. Ein Vergleich mit Versuch 5 in Tabelle 7 zeigt, daß eine größere Anfangskonzentration des Substrats zu einer höheren Selektivität führt. Im Laufe der Reaktionszeit verändert sich die Verteilung der Dimere in der Art, daß der Anteil des *trans*- Δ^2 -DHMs **1** zu Gunsten der anderen linearen Isomere abnimmt. Dies bedeutet einerseits, daß das System schwach isomerisierungsaktiv ist, und andererseits, daß die Reaktion zum *trans*- Δ^2 -DHM **1** kinetisch kontrolliert ist. Die bevorzugte Bildung des Δ^2 -DHMs **1** entspricht den im Kapitel 2.2.2 des allgemeinen Teils vorgestellten Mechanismen. Eine mögliche Erklärung zur Bevorzugung der *trans*- vor der *cis*-Geometrie des Produkts **1** über das thermodynamische Gleichgewicht hinaus soll unter Voraussetzung des Metallhydridmechanismus an Hand der Newman-Projektionen in Abbildung 13 gegeben werden. Der einleitende Schritt zur Abspaltung des Dimers vom Katalysator ist die β -Hydrideliminierung am Insertionsprodukt. Die Geometrie des Übergangszustandes letzterer Reaktion bestimmt die *cis-trans*-Isomerenverteilung und wird durch die zwei folgenden Kriterien bestimmt:

- a) Das Palladium, die zwei beteiligten Kohlenstoffatome und das umzulagernde Wasserstoffatom sollten möglichst in einer Ebene liegen.
- b) Die Entfernung zwischen dem Zentralmetall und dem Wasserstoff sollte klein sein.

Die günstigere der beiden in Abbildung 13 dargestellten Konformationen ist jene, bei der der große Rest (R) des Alkylliganden weiter von der Esterfunktion entfernt ist. Erfolgt die Eliminierung in dieser Anordnung der Atome entsteht das *trans*-Produkt.

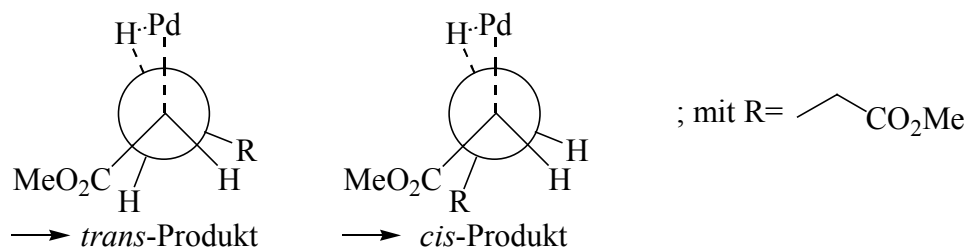


Abbildung 13: Konformationen der β -Hydrideliminierung.

Die schnelle Abnahme der Aktivität der Reaktion mit der Zeit, die Reaktivierung des Katalysators durch die Zugabe zusätzlicher Mengen an Säure während der Reaktion und die Isomerisierungsaktivität sind drei wichtige Erkenntnisse der Untersuchung zum Langzeitverhalten des katalytischen Systems mit dem Tributylphosphinliganden. Diesen drei Verhaltensweisen können über die Bildung von Palladiumverbindungen in der Oxidationsstufe 0 während der Reaktion in einen Zusammenhang gebracht werden. Die Entstehung dieser Palladiumspezies ist sehr wahrscheinlich, da sie den einleitenden Schritt zur Zersetzung des Katalysators zu schwarzem Palladium darstellt. Tetrakis(triphenylphosphino)palladium ist eine Verbindung, in der das Palladium in der Oxidationsstufe 0 vorliegt. Diese Verbindung zeigt bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester keine Aktivität. Erst durch die Zugabe von Tetrafluorborsäure kann sie aktiviert werden, so daß nach einer 24 stündigen Reaktion eine TON = 146 erreicht wird (Kap. 3.2.3). Weiterhin ist in Kapitel 3.1 dargelegt, daß diese Palladiumverbindung die linearen Dimere des Acrylsäuremethylesters zu isomerisieren vermag. Trotz dieses hier sehr deutlichen Zusammenhangs zwischen der Deaktivierung, der Reaktivierung und der Isomerisierungsaktivität des Katalysators ist das Maß des Einflusses von Palladiumverbindungen in der Oxidationsstufe 0 auf die katalytischen Ergebnisse der Acrylatdimerisierung nicht bekannt.

Eine weitere Erklärung zur schnellen Deaktivierung der Reaktion könnte die Inhibierung des Katalysators durch das Produkt sein. Diese Thematik wird im nächsten Kapitel behandelt.

Die Isomerisierung von Olefinen mit Palladiumverbindungen, in denen das Metall die Oxidationsstufe +II besitzt, sind ebenfalls bekannt^[10].

3.3.7 Produktinhibierung

Eine Inhibierung von Katalysatoren durch Produkte tritt dann auf, wenn letztere als Liganden die aktiven Zentren ähnlich gut oder besser binden als das Substrat. Einen Hinweis auf die Produktinhibierung bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester gibt die deutliche Deaktivierung des Systems zu einem Zeitpunkt, an dem erst wenig Edukt umgesetzt ist und noch keine Zersetzung des Katalysators beobachtet werden kann.

Abbildung 14 zeigt zwei mögliche Koordinationen des Δ^2 -DHMs **1** an ein Palladiumzentrum. Der Einfluß des Dioxokomplexes auf die katalytische Aktivität des Systems kann durch die Verwendung von Adipinsäuredimethylester 4 (MAD) simuliert werden.

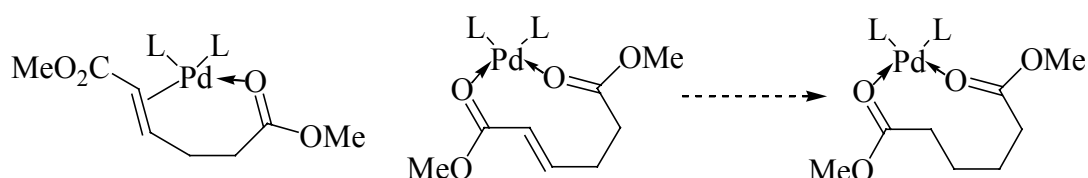
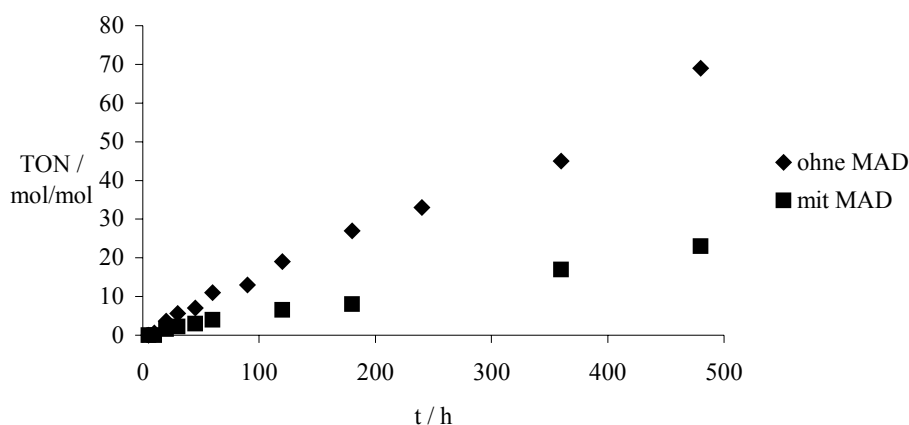


Abbildung 14: Mögliche Koordination des Katalysators durch das Produkt.

Zur Untersuchung der Produktinhibierung werden zwei Versuche zur Dimerisierung von Acrylsäuremethylester durchgeführt, wobei der eine in reinem Acrylat und der andere mit einem Zusatz von Adipinsäuredimethylester abläuft. Die Verwendung des Adipats anstelle des Produkts selbst begründet sich auf Voruntersuchungen mit Zusätzen des Dimers **1** zur Reaktionsmischung, deren GC-Analytik zu Resultaten führt, die zur Bestimmung der Aktivität des Katalysators ungeeignet sind. Dies ist die Folge der Verfälschung der Menge des durch die Reaktion entstandenen Dimers durch die Streuung der Meßwerte bei großen Produktmengen.

Um einen exakten Vergleich der beiden Versuche zu gewährleisten, wird zunächst eine Reaktionsmischung nach dem selben Verfahren wie im vorigen Kapitel erzeugt, die dann halbiert wird, wobei zu einem der beiden Ansätze der Adipinsäuredimethylester zugesetzt wird. Die Reaktionen werden bei 70 °C durchgeführt, daher wird erwartet, daß die Aktivitäten geringer als bei den Versuchen bei 80 °C des vorigen Kapitels ausfallen.

Abbildung 15 zeigt, daß unter Zugabe von Adipinsäuredimethylester die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems geringer ist als bei der Umsetzung in reinem Acrylat. Im simulierten System liegt vermutlich Produktinhibierung durch die Ausbildung der Dioxometallacyclononan-Verbindung vor. Im realen System sind noch die entsprechenden Achtringverbindungen und die Alkeneinheiten zu berücksichtigen. Beides könnte zu einem noch stärkeren Effekt führen.



System: 175 mmol MA, 18 mmol MAD, 0,035 mmol Pd(acac)₂, 0,35 mmol PBu₃,
0,55 mmol [Et₂OH][BF₄]; 70 °C.

Abbildung 15: Aktivitäten der katalytischen Systeme mit und ohne Zusatz von Adipinsäuredimethylester **4** (MAD).

Die Zugabe des Adipinsäuredimethylesters **4** (MAD) könnte auch die Präformation des Katalysators beeinflussen, so daß die *in situ* Bildung der aktiven Spezies inhibiert wird. Als Folge würde weniger Katalysator in seiner aktiven Form vorliegen als bei der Reaktion ohne Zusatz und eine langsamere Dimerisierungsreaktion des Acrylats zu beobachten sein. Da der Reaktionsweg der Aktivierung des Präkatalysators nicht bekannt ist, kann dieser mögliche Einfluß nicht ausgeschlossen werden.

Der Stoffmengenanteil des Dimethyladipats beträgt lediglich ca. 10 %, daher kann der Einfluß der Verdünnung des Substrats durch den Zusatz vernachlässigt werden.

3.3.8 Zusatz von Salzen und Lewis-Säuren

Der reaktionsbeschleunigende Effekt von Lithiumtetrafluoroborat auf die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester wird in Kapitel 2.2.1 des allgemeinen Teils

erwähnt und kann durch Versuch 2 in Tabelle 12 bestätigt werden, wie der Vergleich des Systems 2 mit dem System 1 ohne Salzzusatz zeigt. *Tkatchenko et al.* beschreibt eine Koordinationsverbindung aus Lithiumkationen und dem Produkt^[80]. Daher wird vermutet, daß der Salzzusatz die Abtrennung des Produkts vom Katalysator unterstützt, also der im vorigen Kapitel beschriebenen Produktinhibierung entgegenwirkt. Es ist nun von Interesse, ob Zusätze anderer Salze eine ähnliche Wirkung auf das katalytische System ausüben.

Tabelle 12: Salze und Lewissäuren.

Nr.	Zusatz	TOF ^{a)} / mol/mol h	TON ^{b)} / mol/mol	Linearität ^{c)} / %
1	–	58	229	95,0
2	LiBF ₄	73	383	94,8
3	NaBF ₄	55	219	95,1
4	ZnCl ₂		1	

a) TOF der ersten Stunde bezogen auf MA,

b) TON über 24 h bezogen auf MA,

c) Linearität der Dimere ($\approx$ Selektivität bezüglich Δ^2 -DHM).

System: 50 mmol MA, 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,32 mmol HBF₄, 0,2 mmol Ligand, 1 g Zusatz, 80 °C.

Der Zusatz der Tetrafluoroboratverbindung des nächst höheren Homologs zum Lithium in Versuch 3 hat keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, da sich das Salz im Substrat sehr schwer löslich.

Zinkchlorid stellt eine stärkere Lewissäure als das Lithiumkation dar, und könnte daher die Produkte der Acrylatdimerisierung besser binden und deren effektivere Abtrennung vom Katalysator bewirken. Allerdings wird im Versuch 4 nahezu keine Aktivität beobachtet, was vermutlich auf die Übertragung der Chloridionen des Zinksalzes auf das Palladium zurückzuführen ist. Dies wird durch Experimente mit anderen Chloridsalzen bestätigt; entsprechend findet in Gegenwart von Eisentrichlorid und Lithiumchlorid keine Dimerisierung statt.

3.3.9 Variation der Säure

Die in den bisherigen Versuchen verwendete Tetrafluorborsäure besitzt den Nachteil, daß sich ihr Anion schon durch Spuren von Wasser zu Boroxiden bzw. -hydroxiden und Flußsäure zersetzt. Da absolut wasserfreie Atmosphären schwierig zu erzeugen sind und die Hydrolyseprodukte die Aktivität des Katalysators beeinträchtigen könnten, lohnt sich die Suche nach weiteren Säuren für die Dimerisierung unter Palladiumkatalyse.

Die in dem Kapitel 2.2.2 des allgemeinen Teils erläuterten Mechanismen zur Dimerisierung von Acrylsäuremethylester beschreiben kationische Palladiumintermediate. Diese Palladiumspezies können Anionen als Liganden binden, wodurch Koordinationsstellen besetzt werden, die für die katalytische Reaktion benötigt werden. Aus diesem Grund sollte die Aktivität der Palladiumkatalysatoren mit zunehmender Bindungsstärke zum Anion geringer werden.

Die homogenen Reaktionsmischungen werden gemäß der Methode 1 des Kapitels 3.3.3 erzeugt, wobei der Ligand in Form seines Hydrophosphoniumsalzes eingesetzt wird.

Die Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Variation der Säure.

Tabelle 13: Variation der Säure.

Nr.	1	2	3
$[\text{HOEt}_2]^+$	$[\text{BF}_4]^-$	$[\text{BTA}]^-$	$[\text{Tf}]^-$
TOF ^{a)} / mol/mol h	120	108	10

a) TOF der ersten Stunde bezogen auf MA.

System: 50 mmol MA, 0,05 mmol $\text{Pd}(\text{acac})_2$, 0,5 mmol $[\text{HPBu}_3][\text{BF}_4]$,
0,4 mmol Säure; 80 °C, 1h.

Der Versuch 1 mit Tetrafluorborsäure weist die höchste Aktivität der drei in Tabelle 13 aufgeführten Systeme mit einer $\text{TOF} = 120 \text{ h}^{-1}$ auf. Mit einer $\text{TOF} = 108 \text{ h}^{-1}$ führt der Versuch 2 mit Bis(trifluormethansulfon)amid zu einem ähnlich guten Ergebnis, daher ist davon auszugehen, daß das Tetrafluoroborat- ($[\text{BF}_4]^-$) und das Bis(trifluormethansulfon)amid-anion ($[\text{BTA}]^-$) unter Reaktionsbedingungen weitgehend gleiche Affinitäten gegenüber dem Katalysator besitzen.

Der Versuch 3 mit Trifluormethansulfonsäure weist die geringste Aktivität mit einer $\text{TOF} = 10 \text{ h}^{-1}$ auf. Entsprechend ist das Triflatanion ($[\text{Tf}]^-$) das am stärksten koordinierende der drei in Tabelle 13 aufgeführten Anionen.

Die Versuche der Tabelle 13 belegen, daß die Aktivität des Katalysators von der Koordinationsstärke des Anions der Säure abhängig ist und daß das Bis(trifluormethansulfon)amid als Ersatz für die Tetrafluorborsäure dienen kann. Aufgrund des höheren Preises des Amids im Vergleich zur Borsäure wird von der weiteren Verwendung abgesehen.

3.3.10 Einzählige Arsinliganden

Die Phosphin- und die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester stehen bei der Verwendung der in Tabelle 11 beschriebenen Liganden in Konkurrenz (Kap. 3.3.5). Aus diesem Grund enthält die Dimerenfraktion stets ca. 1 % 2-Methylenglutarat **7**. Zur Steigerung der Linearität wird Triphenylarsin als phosphinfreier, einzähliger Ligand eingesetzt. Mit Hilfe der Versuche in der Tabelle 14 soll das Potential von Arsinverbindungen als Phosphin-freie Liganden hinsichtlich einer Steigerung der Linearität der Palladium-katalysierten Reaktion untersucht werden.

In der Tabelle 14 ist das Katalyseergebnis mit dem Triphenylarsin im Vergleich zu seinem Phosphinanalogon aufgeführt.

Tabelle 14: Triphenylphosphin und –arsin.

Nr.	Ligand	TOF ^{a)} / mol/mol h	Linearität ^{b)} / %
1	PPh ₃	64	89,7
2	AsPh ₃	211	90,9

a) TOF der ersten Stunde bezogen auf MA,

b) Linearität der Dimere ($\approx$ Selektivität bezüglich Δ^2 -DHM).

System: 30 mmol MA, 0,1 mmol Pd(acac)₂,

0,2 mmol Ligand, 0,8 mmol HBF₄; 1h, 80 °C.

Der Vergleich der beiden Versuche in der Tabelle 14 zeigt, daß die Linearität der Produkte im Falle des Arsins höher ist, das Produktgemisch enthält im Gegensatz zum Versuch 1 mit Triphenylphosphin kein 2-Methylenglutarat **7**. Die höhere Aktivität bei dem Versuch 2 verglichen mit 1 rührt vermutlich von der geringeren Ligandenstärke des Arsins her, wodurch Isomerisierungen des Katalysators und Substitutionen der Arsinliganden durch das Substrat schneller verlaufen als im Fall des Phosphins. Aus dem gleichen Grund unterliegt der Katalysator einer fast vollständigen Zersetzung während der Reaktion.

Die Steigerung der Linearität und die hohe Aktivität des Katalysators läßt auf weitere Erfolge beim Einsatz von Arsinliganden schließen. Die Verwendung von Alkylarsinen könnte in Analogie zu den Beobachtungen aus Kapitel 3.3.5 zu Alkyl- und Arylphosphinen zu einer weiteren Steigerung der Aktivität und der Selektivität und zu einer Stabilisierung führen.

3.3.11 Zusammenfassung des Kapitels 3.3

Die Michael-artige Reaktion zwischen Hydrophosphoniumverbindungen und dem Acrylsäuremethylester wird in saurem Milieu unterdrückt. Aufgrund dieser Erkenntnis kann der Verbrauch von Phosphinliganden bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester durch die Reaktion mit dem Substrat verhindert werden. Der Erhalt des Phosphins während der Dimerisierung ist eine Voraussetzung für stabile Katalysatorsysteme.

Bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester wird die Aktivität des Palladiumkatalysators mit zunehmender Basizität einzähniger Phosphine gesteigert. Die höchste Aktivität wird bei der Verwendung des Tributylphosphinliganden beobachtet und die TON über 24 Stunden beträgt 229. Mit abnehmendem sterischen Anspruch der Liganden wird der Anteil der linearen Produkte im Gemisch der Acrylatdimere größer. Mit Triethylphosphin wird eine Linearität von 95,4 % erreicht.

Bei der Untersuchung zum Langzeit-Verhalten des katalytischen Systems mit Tributylphosphin wird eine schnelle Deaktivierung der Reaktion beobachtet, die durch mehrfache Zugabe von Tetrafluorborsäure während der Katalyse zumindest teilweise kompensiert werden kann. Diese Deaktivierung könnte auf den Verlust des Katalysators durch die Ausbildung von katalytisch inaktiven Palladium(0)-Verbindungen zurückzuführen sein. Weiterhin legen die Untersuchungen der Dimerisierung mit Zusätzen von Adipinsäuredimethylester **4** zur Reaktionsmischung nahe, daß eine Inhibierung des Katalysators durch das Produkt vorliegt. Die reaktionsbeschleunigende Wirkung von Zusätzen an Lithiumtetrafluoroborat könnte auf der Bindung der Acrylatdimere durch das Lithiumkation beruhen und somit der Produktinhibierung entgegenwirken.

Bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester mit einzähnigen Phosphinen weist der Katalysator nur eine geringe Stabilität auf und er zersetzt sich zu schwarzem Palladium. Die Stabilität des Katalysators kann durch die Erhöhung der Menge an Ligand gesteigert werden. Dieses Vorgehen führt allerdings zu einer langsameren Reaktion.

Das Bis(trifluormethansulfon)amid kann anstatt der Tetrafluorborsäure als Aktivator bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester verwendet werden. Der

Einsatz von Trifluormethansulfonsäure führt hingegen nur zu einer geringen katalytischen Aktivität, was höchstwahrscheinlich auf eine stärkere Bindung des Anion durch den kationischen Palladiumkatalysator zurückzuführen ist.

Bei der Verwendung von Phosphin-freien Liganden wie Arsinverbindungen bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung wird die Linearität der Acrylatdimere erhöht, da die Phosphin-katalysierte Dimerisierung zum 2-Methylenglutarat **7** vermieden wird, die auch ohne Metallkomponente stattfindet.

3.4 Palladium-katalysierte Dimerisierung in ionischen Flüssigkeiten

Die Auswahl des Lösungsmittels für katalytische Reaktionen ist vor allem aus verfahrenstechnischer aber auch aus reaktionskinetischer Sicht eine wichtige Fragestellung. Der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester wird aufgrund der zwei folgenden Überlegungen gemacht:

- a) Die durch Lithiumtetrafluoroborat hervorgerufene Aktivierung ist nicht vollständig verstanden. Die Wirkungsweise des Salzzusatzes könnte auf der in Kapitel 3.3.8 beschriebenen Lewis-Acidität des Lithiumkations beruhen („Lithium-Effekt“). Schmelzen, deren Kationen elektronenarme π -Systeme tragen, wird eine gewisse Lewis-Acidität zugesprochen^[81]. Weiterhin wird durch den Zusatz von Lithiumtetrafluoroborat die Ionenstärke des Systems erhöht („Salz-Effekt“). Ein Einfluß auf die kationischen Katalysatorintermediate ist denkbar und dieser sollte bei der Durchführung der Reaktion in ionischen Flüssigkeiten besonders groß sein.
- b) Ein Ziel dieser Arbeit besteht in der Entwicklung eines zweiphasigen Reaktionssystems für die Dimerisierung. Hierfür könnten sich ionische Flüssigkeiten aufgrund ihrer variierbaren Löslichkeitseigenschaften besonders gut eignen, daher ist ihr Einfluß auf die Reaktion von besonderem Interesse.

Zunächst werden einige Synthesen ionischer Flüssigkeiten vorgestellt, bevor ihr Einfluß auf die Dimerisierung untersucht wird.

3.4.1 Synthese ionischer Flüssigkeiten

3.4.1.1 Trialalkyl- und Triarylmethylphosphoniumsalze

Das Kapitel 3.3.9 beschreibt die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester bei der Verwendung verschiedener Säuren, wobei eine Abhängigkeit der Aktivität der Reaktion von der Koordinationsstärke der Anionen der Säuren festgestellt wird. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel Phosphoniumsalze mit vier verschiedenen Anionen dargestellt. Diese können aufgrund der großen Nukleophilie der Phosphine

präparativ leicht durch Quaternisierung von Tributyl- und Triphenylphosphin mit den in Tabelle 15 aufgeführten Methylierungsreagenzien dargestellt werden.

Bei den Darstellungen der Verbindungen **9** und **13** führt die Reaktionen mit Meerweins-Reagens (MWR) schon bei milden Bedingungen zum vollständigen Umsatz der Phosphine. Die Reaktivität der Methylester nimmt vom Triflat über das Tosylat bis zum Trifluoracetat entsprechend der Aciditäten der zugehörigen Säuren ab. Aus dem gleichen Grund kann das Tributylphosphin auch nach längerem Erwärmen bis zur Siedehitze nicht mit dem Methylacetat zur Reaktion gebracht werden. Die Triflat- **10** und die Trifluoracetatverbindung **12** sollten Temperaturen oberhalb 60 °C nicht ausgesetzt werden, da sonst bräunliche Zersetzungsprodukte das organische Salz irreversibel verunreinigen.

Tabelle 15: Methylphosphoniumsalze.

Verbindung		Methylierungsreagenz	Bedingungen
[MePBu ₃][BF ₄]	9	[Me ₃ O][BF ₄]	–20 °C → RT, 10 h
[MePBu ₃][Tf]	10	CF ₃ SO ₃ Me	RT, 5 h
[MePBu ₃][OTs]	11	<i>p</i> -CH ₃ (C ₆ H ₄)SO ₃ Me	RT → 80 °C, 5 h
[MePBu ₃][CF ₃ CO ₂]	12	CF ₃ CO ₂ Me	60 °C, 24 h
[MePBu ₃][Ac]	–	CH ₃ CO ₂ Me	Siedehitze, 168 h
[MePPh ₃][BF ₄]	13	[Me ₃ O][BF ₄]	–20 °C → RT, 10 h

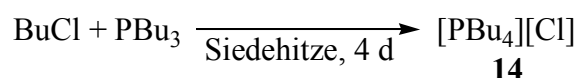
3.4.1.2 Tetraäthylphosphoniumsalze

Ziel dieses Kapitels ist es einerseits eine Syntheseroute, die zu Acetaten führt, vorzustellen, und andererseits eine weitere Methode zur Darstellung von Tetrafluoroboratschmelzen zu beschreiben. Letztere Verbindungen mit Imidazolium-, Pyridinium- und Phosphoniumkationen werden allgemein und auch in dieser Arbeit vielfach verwendet, so daß neue Wege zur Synthese von hohem Interesse sind. Daher werden die in Tabelle 16 aufgeführten Tetraäthylphosphoniumsalze dargestellt.

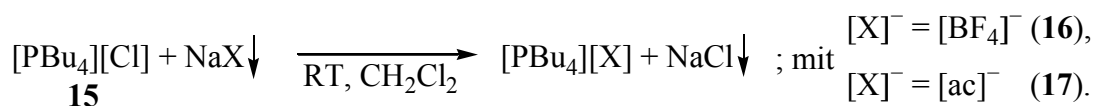
Tabelle 16: Tetrabutylphosphoniumsalze.

Verbindung		Reaktanden	Bedingungen
[PBu ₄][Cl]	14	BuCl + PBu ₃	Siedehitze, 4 d
[PBu ₄][BF ₄]	15	14 + NaBF ₄	RT, 7 d
[PBu ₄][BF ₄]	15	14 + Et ₂ O-BF ₃	RT, 1 h
[PBu ₄][ac]	16	14 + Na(ac)	RT, 7 d

Das Tetrabutylphosphoniumchlorid **14** wird mittels nukleophiler Substitution durch das Phosphin an 1-Chlorbutan dargestellt (Schema 34). In der Siedehitze verläuft die Reaktion innerhalb von vier Tagen vollständig.

Schema 34: Darstellung des Tetrabutylphosphoniumchlorids **14**.

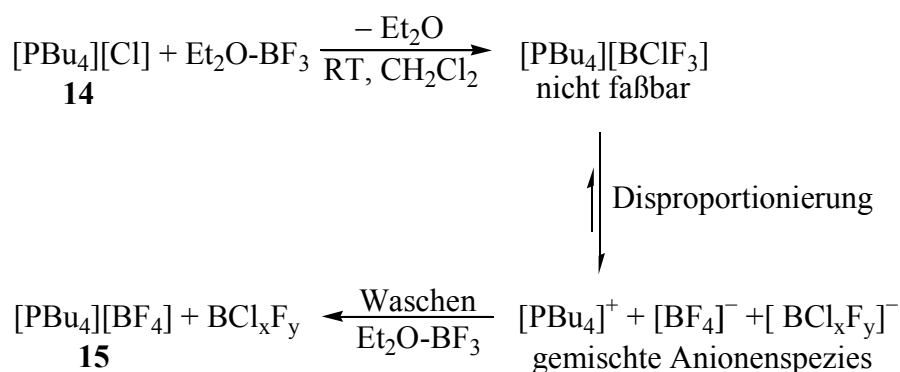
Sowohl die Tetrafluoroborat- **15** als auch die Acetatverbindung **16** können mittels der entsprechenden Natriumsalze durch Ionentausch dargestellt werden (Schema 35). Das Chlorid **14** wird in Methylenchlorid vorgelegt und das Natrium Salz zugegeben. Im Falle des Tetrafluoroborats erfolgt der Austausch der Anionen innerhalb von sieben Tagen nahezu vollständig, so daß mit Silbernitrat nur noch Spuren von Chlorid in der organischen Phase nachgewiesen werden können. Hingegen führt die Verwendung von Natriumacetat nur zu einem unvollständigen Austausch, was auf den geringen Unterschied der Gitterenergien des Natriumchlorids und des -acetats zurückzuführen ist.



Schema 35: Darstellung von Phosphoniumsalzen durch Anionenaustausch.

Der Anionenaustausch an organischen Chloridsalzen mit Natriumtetrafluoroborat ist eine nicht nur im Labormaßstab viel verwendete Methode. Da sich das Natriumtetrafluoroborat nur wenig in der Reaktionsmischung löst, sind lange Reaktionszeiten die Folge. Ein weiterer Nachteil dieser Reaktion ist die Beschränkung auf das Chloridion, wenn ein vollständiger Anionenaustausch erfolgen soll.

Eine schnelle Methode zum vollständigen Austausch von Chlorid-, Bromid- und sogar Iodidionen gegen Tetrafluoroborat nutzt den leichten Austausch von Liganden in der Koordinationssphäre des Bors aus. Vorhandene Anionen können mit Bortrifluorid abgefangen und gegen Tetrafluoroborat ausgetauscht werden. Schon bei der Zugabe äquimolarer Mengen Bortrifluorid-Etherat zu einer Tetrabutylphosphoniumchlorid-Lösung zeigte sich eine deutliche Bevorzugung des Tetrafluoroborats (Schema 36). Im ^{19}F -NMR wird ein weiteres wesentlich kleineres Signal gefunden, welches vermutlich von einer gemischten Chloro-fluoroboratspezies herrührt. Dieses verschwindet nach mehrmaligem Waschen des Ansatzes mit Bortrifluorid-Etherat.



Schema 36: Neuer Weg zu Tetrafluoroboratsalzen durch Austausch der Liganden

3.4.1.3 Schmelzbereiche der Phosphoniumverbindungen

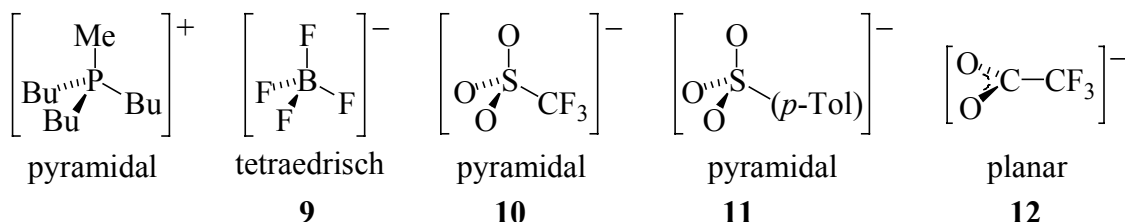
Werden organische Salze als Lösungsmittel für katalytische Reaktionen verwendet, so ist es von Vorteil, wenn ihr Schmelzpunkt niedriger als die Zersetzungstemperatur des Katalysators ist. Hierauf beruht die Zuordnung organischer Salze mit einem Schmelzpunkt kleiner als 100 °C zu ionischen Flüssigkeiten, was für einige in der Tabelle 17 aufgeführte Phosphoniumverbindungen zutrifft.

Der Schmelzbereich der Methyltributylphosphoniumverbindungen sinkt mit abnehmender Härte des Anions. Die Abnahme der Schmelztemperatur von der Triflat- **10** zur Tosylatverbindung **11** könnte zusätzlich die Folge einer weniger dichten Packung der Ionen im Kristallgitter der Verbindung **11** verglichen mit **10** sein, welche durch den sperrigen Arylrestes des Tosylatanions hervorgerufen wird. Die Trifluoracetatverbindung **12** erstarrt erst unterhalb von 0 °C und somit liegt ihre Schmelztemperatur weit unterhalb der der anderen Methyltributylphosphoniumverbindungen **9** bis **11** der Tabelle 17.

Tabelle 17: Schmelzbereiche der Phosphoniumverbindungen.

Kation	Anion	Schmelzbereich
$[\text{MePBu}_3]^+$	$[\text{BF}_4]^-$	9 125-127 °C
$[\text{MePBu}_3]^+$	$[\text{Tf}]^-$	10 124-125 °C
$[\text{MePBu}_3]^+$	$[\text{OTs}]^-$	11 78-79 °C
$[\text{MePBu}_3]^+$	$[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$	12 < 0 °C
$[\text{MePPh}_3]^+$	$[\text{BF}_4]^-$	13 125-127 °C
$[\text{PBu}_4]^+$	$[\text{BF}_4]^-$	15 91-93 °C

Die Abbildung 16 zeigt die Strukturen der Verbindungen **9** bis **12**. Allen vier Verbindungen ist das C_{3v} -symmetrische Phosphoniumkation gemeinsam. Diese pyramidale Struktur findet sich auch im ladungstragenden Teil der ersten drei in Abbildung 16 aufgeführten Anionen der Verbindungen **9** bis **11** wieder. Im Gegensatz dazu ist die Ladung des Trifluoracetatanions in der Ebene delokalisiert. Die Tatsache, daß das Phosphoniumkation von pyramidalen und das Trifluoracetatanion von planarer Struktur sind, könnte neben der geringen Härte des Anions ein weiterer Grund für den niedrigen Schmelzpunkt der Verbindung **12** sein.

Abbildung 9: Strukturen des Kations und der Anionen der Verbindungen **9** bis **12**.

Die Methyltributylphosphonium- **9** und die Methyltriphenylphosphoniumverbindung **13** weisen den gleichen Schmelzpunkt auf, obwohl der Ersatz von Alkylresten durch Arylgruppen häufig zu einer Schmelzpunkterhöhung führt. Die Verbindungen **9** und **15** unterscheiden sich lediglich durch einen Alkylsubstituenten des Phosphoniumkations. Der Austausch der Methylgruppe der Verbindung **9** durch den Butylrest führt zu einem um ca. 30 °C niedrigeren Schmelzpunkt der Verbindung **15**. Die Schmelzpunktniedrigung durch Kettenverlängerung wird bei organischen Salzen häufig beobachtet.

3.4.1.4 Pyridiniumverbindungen

Die Abbildung 17 zeigt die Kationen der in dieser Arbeit dargestellten Pyridiniumtetrafluoroboratverbindungen. Im Gegensatz zu der Variation der Anionen der Phosphoniumschmelzen, steht hier die Modifikation der Kationen im Vordergrund. Ähnlich wie bei den Anionen sind die Einflüsse unterschiedlicher Kationen organischer Salze auf die Aktivität der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester von Interesse. Werden hier Veränderungen festgestellt, weist dies auf Wechselwirkungen des Katalysators mit dem Kation der Schmelze hin. Es werden Pyridiniumverbindungen verwendet, da sie im Vergleich zu z. B. Phosphoniumsalzen wegen ihres π -Systems mehr Möglichkeiten zur Wechselwirkung mit dem Katalysator besitzen und die ihnen zugrunde liegenden Pyridine kommerziell erhältlich sind.

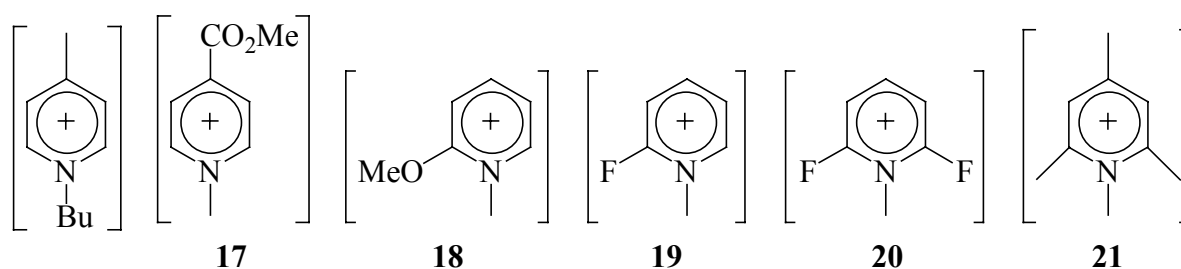


Abbildung 17: Kationen der Pyridiniumtetrafluoroboratverbindungen

Das 4-Methyl-N-methylpyridiniumtetrafluoroborat ([4-MBP][BF₄]) ist kommerziell erhältlich. In Kapitel 3.3.8 wird beschrieben, daß der Palladiumkatalysator durch Chloridionen deaktiviert wird. Aus diesem Grund werden Spuren des Anions mit Silbertetrafluoroborat entfernt.

Die weiteren in Abbildung 17 aufgeführten Pyridiniumverbindungen 17 bis 21 werden durch Quaternisierung der entsprechenden Pyridine mit Meerweins-Reagenz in Methylenchlorid bei Raumtemperatur dargestellt. Diese Reaktion verläuft auch im Fall des sehr schwach basischen 2,6-Difluorpyridins und des sterisch gehinderten Collidins vollständig. Die Verbindungen 17 bis 21 werden durch Umkristallisation gereinigt und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich wird die Struktur des N-Methyl-*iso*-nicotiniumtetrafluoroborats 17 röntgenspektroskopisch bestimmt.

3.4.1.4.1 Struktur des N-Methyl-*iso*-nicotiniumtetrafluoroborats **17**

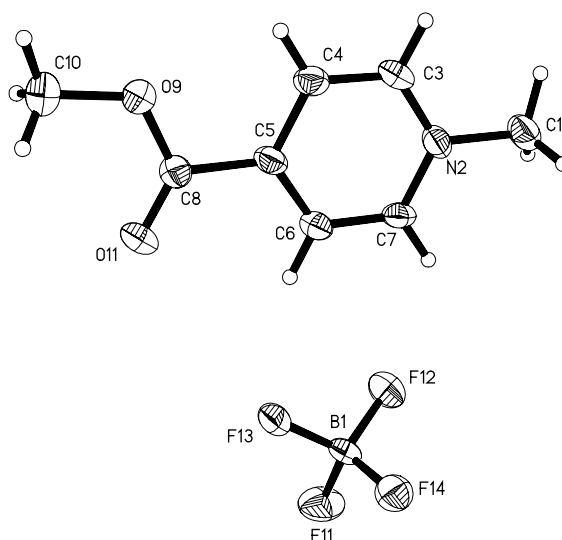


Abbildung 18: Molekülstruktur des N-Methyl-*iso*-nicotiniumtetrafluoroborats **17**.

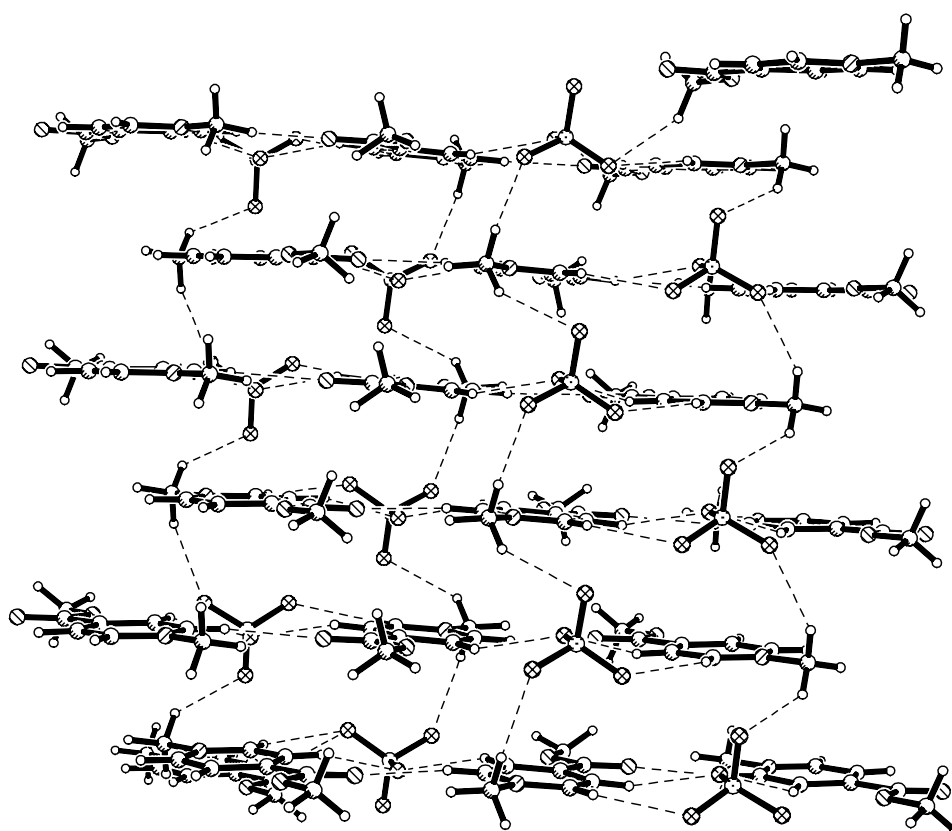


Abbildung 19: Kristallstruktur des N-Methyl-*iso*-nicotiniumtetrafluoroborats **17**.

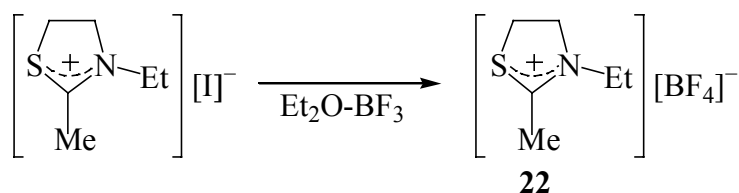
Die Molekülstruktur belegt, daß die Verbindung erwartungsgemäß eine planare Struktur des aromatischen Systems des Pyridiniumkations und eine regelmäßige, tetraedrische Struktur des Anions aufweisen. Bei der Kristallstruktur fällt der kleine Abstand zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppe, die am Stickstoff des Pyridiniumkations gebunden ist, und dem Anion auf. Sie ist etwas kleiner als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Fluor, was die Vermutung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Kation und dem Anion nahelegt.

3.4.1.5 Imidazoliumverbindungen

Das 1-Methyl-3-butylimidazoliumtetrafluorborat ([BMIM][BF₄]) und das 1-Methyl-3-ethylimidazoliumtetrafluorborat ([EMIM][BF₄]) werden gemäß der Literatur durch Alkylierung von Methyl- bzw. Ethylimidazol mit Butylchlorid und anschließendem Anionenaustausch mit Natriumtetrafluorborat dargestellt^[44]. Die Entfernung von Spuren des Chloridions erfolgt wieder mit Silbertetrafluorborat.

3.4.1.6 Thiazoliniumverbindungen

Schwefelverbindungen dienen vielfach als Liganden in Übergangsmetallkomplexen. Die Koordinationseigenschaften von Thiazoliniumverbindungen sind allerdings unbekannt. Daher ist der Einfluß des Thiazoliniumtetrafluorborats **22** auf die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester von Interesse. Dessen Darstellung erfolgt gemäß Schema 27 aus dem käuflichen N-Ethyl-2-methylthiazoliniumiodid mit Hilfe von Bortrifluorid-Etherat. Es wird ein weißer Feststoff erhalten, der mittels NMR-Analytik charakterisiert wird und dem Produkt zugeschrieben werden kann.



Schema 27: Darstellung des N-Ethyl-2-methylthiazoliniumtetrafluorborat **22**.

3.4.2 Variation ionischer Flüssigkeiten

In diesem Kapitel wird der Einfluß von Zusätzen verschiedener organischer Salze auf die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester vorgestellt, um die Eignung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel bei dieser Reaktion aufzuzeigen.

Die homogenen Reaktionsmischungen werden ähnlich der Methode 1 aus dem Kapitel 3.3.3 durch Versetzen des Liganden mit Tetrafluorborsäure und dem organischen Salz, Aufnehmen des Ansatzes und des Katalysators mit dem Substrat und vereinigen der beiden Lösungen erzeugt (modifizierte Methode 1). Der Ligand wird in Form seines Hydrophosphoniumsalzes zugesetzt.

Die Ergebnisse der Palladium-katalysierten Dimerisierung mit Zusätzen verschiedener organischer Salze sind in der Tabelle 18 aufgeführt. Zur Bewertung der Auswirkungen der Salzzusätze ist in der ersten Spalte das Ergebnis der Dimerisierung ohne einen Zusatz aufgeführt. Hierbei wird eine Selektivität von 93,9 % bezüglich des Δ^2 -DHMs **1** und eine TOF = 78 h⁻¹ erhalten.

Tabelle 18: Variation des ionischen Zusatzes.

Nr.	Zusatz		TOF ^{a)} / mol / mol h	Selektivität ^{b)} / %
1	–		78	93,9
2	[MePBu ₃][BF ₄]	9	100	93,6
3	[MePBu ₃][OTs]	11	0	
4	[MePBu ₃][F ₃ CCO ₂]	12	0	
5	[4-MBP][BF ₄]		134	93,0
6	[4-MBP][BF ₄] / [2-(MeO)MP][BF ₄] ^{c)}	18	136	
7	[4-MBP][BF ₄] / [2-FMP][BF ₄] ^{c)}	19	129	
8	[BMIM][BF ₄]		126	93,8
9	[EMIM][BF ₄]		130	
10	[2-METM][BF ₄]	22	85 ^{d)}	

a) TOF bezogen auf MA,

b) Selektivität bezogen auf Δ^2 -DHM **1**,

c) 40 Mass.-% [4-MBP][BF₄] und 10 Mass.-% [2-FMP][BF₄] bzw. [2-(MeO)MP][BF₄],

d) TON der 24 stündigen Reaktion.

System: 30 mmol MA, 0,1 mmol Pd(acac)₂, 1,0 mmol [HPBu₃][BF₄],
0,6 mmol HBF₄, 50 mass.-% ionischer Zusatz; 80 °C, 1 h.

Bei den Versuchen 2 bis 4 werden unter Variation des Anions Methyltributylphosphoniumsalze zugesetzt. Im Fall der Tetrafluoroboratverbindung wird im Vergleich zu dem Versuch 1 ohne Zusatz bei nahezu gleicher Selektivität eine höhere $\text{TOF} = 100 \text{ h}^{-1}$ erreicht. In dem Kapitel 2.2.2 des allgemeinen Teils sind die mechanistischen Vorstellungen zur Palladiumkatalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester beschrieben. In allen Fällen werden kationische Katalysatorintermediate beschrieben. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei dem Zusatz des organischen Salzes im Vergleich zu der Reaktion in reinem Acrylat könnte die Folge von veränderten Solvatationsenergien der Katalysatorintermediate und der Übergangszustände des Katalysezyklus in ionischem Medium sein. Die Versuche 3 und 4 mit Zusätzen von Tosylat- ($[\text{OTs}]^-$) und Trifluoracetatsalzen zeigen keine Reaktion. Im Gegensatz zum Tetrafluoroboratanion wird hier wahrscheinlich der kationische Katalysator durch die Bindung der Anionen deaktiviert (Kap. 3.3.9).

Auch die Erzeugung eines ionischen Mediums durch den Zusatz von N-Butyl-4-methylpyridiniumtetrafluoroborat ($[\text{4-MBP}][\text{BF}_4]$) zur Reaktionsmischung führt bei dem Versuch 3 der Tabelle 18 im Vergleich mit dem System 1 bei nahezu gleicher Selektivität zu einer höheren $\text{TOF} = 134 \text{ h}^{-1}$. Allerdings ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit noch größer als bei dem Versuch 2 mit $[\text{MePBu}_3][\text{BF}_4]$. Grund hierfür könnte die höhere Ionenkonzentration der Reaktionsmischung 3 sein, die bei Zusätzen in Höhe von 50 Mass.-% durch die kleinere Molmassen des $[\text{4-MBP}][\text{BF}_4]$ hervorgerufen wird. Weiterhin könnten je nach Schmelze unterschiedlich starke Wechselwirkungen des Katalysators mit den Kationen der Schmelzen vorliegen, und somit einen Einfluß auf die Aktivität ausüben. Allerdings weisen die nahezu gleichen Selektivitäten bei den Versuchen 2 und 3 auf keine größere Beeinflussung des Katalysators durch die Kationen der Schmelzen hin. Auf diesen Zusammenhang wird in den nächsten beiden Versuchen noch näher eingegangen.

Die Versuche 6 und 7 der Tabelle 18 unterscheiden sich von dem System 5 durch Zusätze von N-Methyl-2-methoxypyridiniumtetrafluoroborat **18** ($[\text{2-(MeO)MP}][\text{BF}_4]$) und dem N-Methyl-2-fluorpyridiniumtetrafluoroborat **19** ($[\text{2-FMP}][\text{BF}_4]$). Hierbei werden die Salze so gewählt, daß die π -Systeme der Kationen unterschiedliche Elektronendichten besitzen, um eine mögliche Wechselwirkung des Katalysators mit diesen π -Systemen mit Hilfe der Katalyseergebnisse sichtbar zu machen. Die drei Systeme 5, 6 und 7 weisen aber weitgehend gleiche TOFs von ca. 130 h^{-1} auf. Da die Geschwindigkeit der Reaktion durch die Modifikation der Kationen der Pyridiniumverbindungen nur unwesentlich beeinflußt wird,

kann davon ausgegangen werden, daß der Katalysator keine starken Wechselwirkungen mit den Kationen der Pyridiniumschmelzen eingeht.

Entsprechend zu den Beobachtungen bei den vorherigen Versuchen führt der Zusatz unterschiedlicher Imidazoliumverbindungen bei den Versuchen 8 und 9 der Tabelle 18 zu weitgehend gleichen Aktivitäten, wobei wie im Fall der Pyridiniumverbindungen TOFs von ca. 130 h^{-1} erreicht werden, die deutlich höher als bei den Versuchen 1 und 2 sind. Auch bei der Verwendung von [BMIM][BF₄] als Salzzusatz wird die Selektivität der Reaktion nicht beeinflusst.

Bei dem Versuch 10 der Tabelle 18 mit einem Zusatz von N-Ethyl-2-methylthiazolinium-tetrafluoroborat **22** ([2-METM][BF₄]) wird nach 24 Stunden eine TON = 85 erhalten, was die geringste Aktivität aller Systeme der Tabelle 18 darstellt. Eine Erklärung hierfür ist höchstwahrscheinlich die Funktion der Thiazoliniumverbindung als zusätzlicher Ligand, indem der Schwefel des Kations an den Katalysator koordiniert. Dies eröffnet die Möglichkeit Phosphinliganden durch einfache, funktionalisierte Schmelzen zu ersetzen.

Der in den Versuchen mit Phosphonium-, Pyridinium- und Imidazoliumtetrafluoroboratverbindungen auftretende positive Einfluß der ionischen Flüssigkeiten auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist bislang ungeklärt, und läßt sich nicht mit den literaturbekannten Wirkungsprinzipien ionischer Flüssigkeiten in Verbindung bringen. Diese beschränken sich auf die bessere Löslichkeit von Substraten oder Katalysatoren bzw. die schlechtere Löslichkeit von Produkten in Katalysatorphasen, die Aktivierung von Katalysatoren durch Lewisäure Anionen und *in situ* Bildung von Carbenkomplexen. Die Tetrafluoroboratverbindungen der Tabelle 18 sind zumindest auf der Anionenseite weder basisch noch acide. Die gleichen Verbindungen bilden einphasige Mischungen mit dem Substrat und den Produkten. Bei den Versuchen in reinem Acrylsäuremethylester besteht kein Löslichkeitsproblem des Katalysators. Die Aktivierung des Katalysators durch die Bildung von Carbenkomplexen ist aus drei Gründen unwahrscheinlich:

1. In saurem Medium werden diese Verbindungen üblicherweise nicht gebildet.
2. Die Aktivierung des Katalysators erfolgt auch in Pyridinium- und Phosphoniumschmelzen.
3. Die in Abbildung 20 aufgeführten Carbenkomplexe, die separat synthetisiert werden, katalysieren die Dimerisierung auch nach der Abstraktion der Halogenidliganden durch Silbertetrafluoroborat nicht.

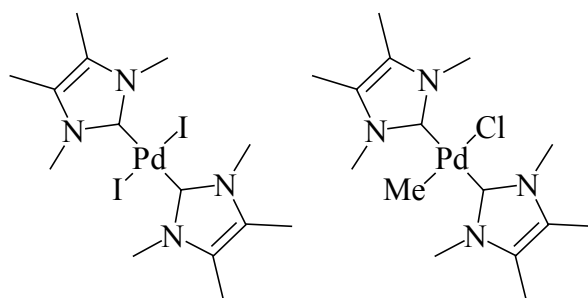


Abbildung 20: Inaktive Carbenkomplexe.

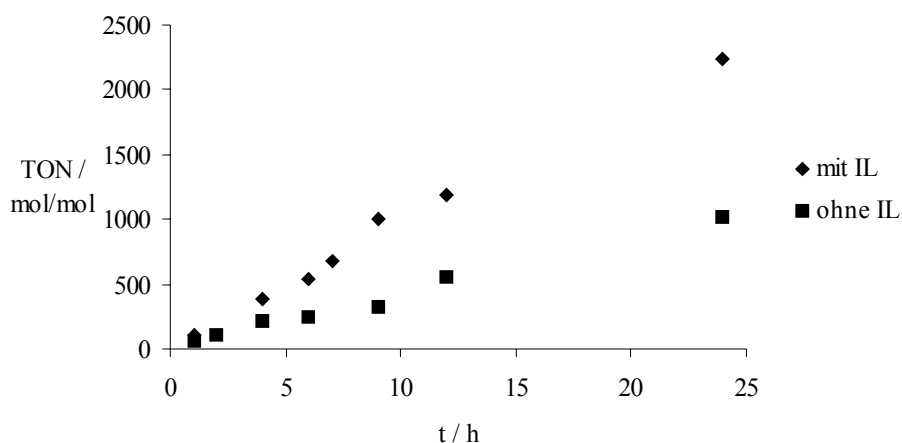
Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Selektivität der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester durch Zusätze von $[\text{MePBu}_3][\text{BF}_4]$, $[\text{4-MBP}][\text{BF}_4]$ und $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ unbeeinflusst bleibt. Daher kann eine starke Wechselwirkung des Katalysators mit den Kationen der Schmelzen ausgeschlossen werden. Der Zusatz von Phosphonium-, Pyridinium- und Imidazoliumtetrafluoroboratsalzen mit schwach koordinierenden Kationen und Anionen führt im Vergleich zu den Versuchen in reinem Acrylat zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser positive Einfluß der ionischen Flüssigkeiten auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist bislang ungeklärt. Das Kation von Thiazoliniumverbindungen weist koordinative Eigenschaften auf, und stabilisiert somit den Katalysator. Dies führt bei hohen Konzentrationen des Salzes in der Reaktionsmischung zur Deaktivierung des Katalysators.

3.4.3 Reaktionsgeschwindigkeit in ionischen Flüssigkeiten

Um den Einfluß ionischer Flüssigkeiten auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester genauer aufzuzeigen, wird das Verhalten des katalytischen Systems in reinem Acrylat mit dem in ionischem Medium über einen längeren Zeitraum verglichen. Die Ergebnisse der Untersuchung des Langzeit-Verhaltens des katalytischen Systems in reinem Acrylat sind im Kapitel 3.3.6 beschrieben und werden hier noch einmal aufgegriffen.

Wie im vorherigen Kapitel werden die homogene Reaktionsmischungen gemäß der modifizierten Methode 1 erzeugt, wobei die Bildung des Hydrophosphoniumsalzes des Liganden *in situ* erfolgt und [BMIM][BF₄] als ionischer Zusatz verwendet wird. Weitere Säure wird wie bei dem Versuch des Kapitels 3.3.6 nach 6, 12, 24, 81 und 103 Stunden zugesetzt.

Wie die Abbildung 21 zeigt, besitzt das System mit [BMIM][BF₄] im Vergleich zu der Reaktion in reinem Acrylat in den ersten 24 Stunden trotz größerer Verdünnung des Substrats eine doppelt so hohen Aktivität. Allerdings wird dieser Unterschied im Reaktionsverlauf wahrscheinlich wegen der zunehmenden Inhibierung des Katalysators durch das Produkt und dem Substratverbrauch geringer. Nach 176 Stunden wird im ionischen Medium eine TON = 3910 erreicht. Sie liegt nur noch um 26 % höher als bei der Reaktion in reinem Acrylat. Bei beiden Reaktionen wird eine große Zersetzung des Katalysators beobachtet.



System: 100 mmol MA, 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,2 mmol PBu₃, 0,32 mmol [Et₂OH][BF₄],
50 mass.-% [BMIM][BF₄]; 80 °C.

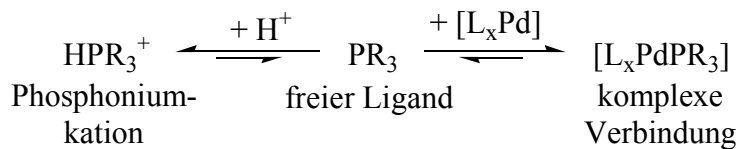
Zusätze: jeweils 0,14 mmol [Et₂OH][BF₄] nach 6, 12, 24, 81 und 103 h;
50 mmol MA nach 103 h.

Abbildung 21: Reaktionsgeschwindigkeit in [BMIM][BF₄].

3.4.4 Massenanteil der ionischen Flüssigkeit und Acidität des Systems

Die Acidität des Systems ist einer der empfindlichsten Parameter, die Einfluß auf die Geschwindigkeit der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester haben. Dies ist die Folge des in Schema 39 nochmals dargestellten Koordinationsgleichgewicht in saurem Medium (vgl. Kap. 3.3.1). Wird die Acidität des Systems erhöht,

verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung des Hydrophosphoniumkations und dem Katalysator steht weniger Ligand zur Verfügung. Dies führt zu einer höheren Aktivität aber auch zu einer geringeren Stabilität.

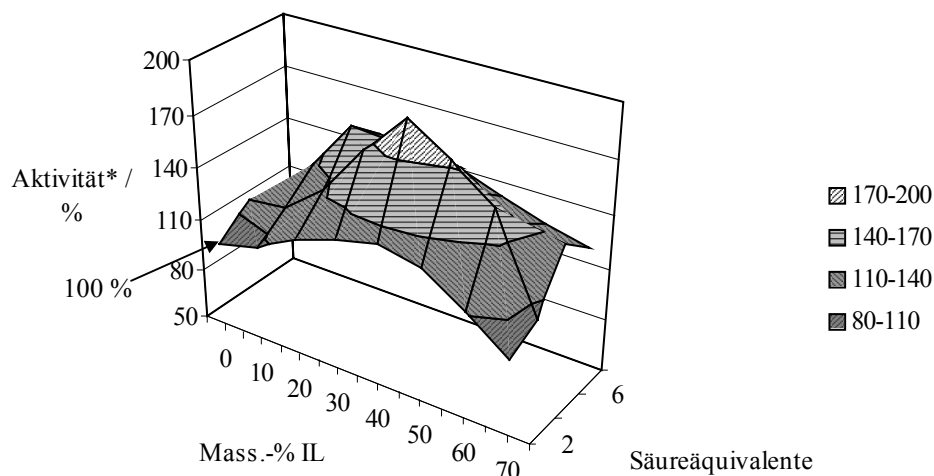


Schema 39: Koordinationsgleichgewicht in saurem Medium.

In kombinierten Experimenten wird die Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit von der Menge zugesetzter Säure und dem Massenanteil der ionischen Flüssigkeit bestimmt. Hintergrund dieses Vorgehens ist die Fragestellung, ob die in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Salzzusätze die Acidität des Systems erhöhen und somit die Beschleunigung der Reaktion bewirken. Sollte die Schmelze ein Substitut der Säure sein, dann müßte mit zunehmendem Massenanteil der ionischen Flüssigkeit die Aktivität der Reaktion zunehmen und die Stabilität des Katalysators abnehmen.

Die homogenen Reaktionsmischungen werden wie im vorigen Kapitel erzeugt, wobei der Ligand in Form seines Hydrophosphoniumsalzes eingesetzt wird. Als ionischer Zusatz dient hier [4-MBP][BF₄], um die *in situ* Bildung von Carbenpalladiumkomplexen auszuschließen.

Als Ergebnis der kombinierten Experimente wird die in Abbildung 22 dargestellte Aktivitäts-oberfläche erhalten. Hierbei werden die Aktivitäten in Prozent relativ zur TOF des Versuchs ohne Schmelze und mit zwei Äquivalenten Säure angegeben. Die Fläche weist ein Maximum bei ca. 40 Massenprozent ionischer Flüssigkeit und 4 Äquivalenten Säure zum Katalysator auf. Die Erhöhung der Säureäquivalente über das Optimum destabilisiert den Katalysator, so daß er einer starken Zersetzung unterliegt. Diese Zersetzung wird durch die Erhöhung des Massenanteils an Schmelze nicht beschleunigt. Daher ist die Abnahme der Aktivität bei größerem Massenanteil an Schmelze höchstwahrscheinlich auf eine zunehmende Verdünnung des Substrats zurückzuführen.



*Aktivität = $\text{TOF}/\text{TOF}(0 \text{ Mass.-% IL; } 2 \text{ Säureäquivalente}) \cdot 100$

System: 100 mmol MA, 0,1 mmol $\text{Pd}(\text{acac})_2$, 1,0 mmol $[\text{HPBu}_3][\text{BF}_4]$,

Säure: $[\text{Et}_2\text{OH}][\text{BF}_4]$, IL: $[\text{4-MBP}][\text{BF}_4]$; 80 °C, 1h.

Abbildung 22: Aktivität in Abhängigkeit von der Acidität des Systems und dem Massenanteil der ionischen Flüssigkeit.

Die Ergebnisse der kombinierten Experimente unter Variation des Massenanteils der ionischen Flüssigkeit in der Reaktionsmischung und der Säureäquivalente zum Katalysator weisen nicht auf eine Veränderung der Acidität des Systems durch den Zusatz von $[\text{4-MBP}][\text{BF}_4]$ hin.

3.4.5 Zusammenfassung des Kapitels 3.4

Methylphosphoniumverbindungen können in einer großen Vielfalt durch Quaternisierung mit Methylestern, denen starke Säuren zugrunde liegen, dargestellt werden. Weiterhin werden Phosphine und Pyridine mit Meerweins-Reagenz unter milden Reaktionsbedingungen in ihre Tetrafluoroboratsalze überführt. Wie am Beispiel des Collidins bzw. des 2,6-Difluorpyridins gezeigt wird, gelingt auch die Quaternisierung von sterisch anspruchsvollen bzw. sehr schwachen Basen.

Zusätze ionischer Flüssigkeiten mit schwach koordinierenden Kationen und Anionen wie $[\text{MePBU}_3][\text{BF}_4]$, $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ und $[\text{4-MBP}][\text{BF}_4]$ zur Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester beeinflussen die Selektivität der Reaktion nicht, führen aber deutlich zu ihrer Beschleunigung. Das katalytische System mit $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ weist im

Vergleich zur Reaktion in reinem Acrylat in den ersten 24 Stunden eine doppelt so hohe Aktivität auf. Dieser Unterschied der Aktivitäten wird im Reaktionsverlauf wahrscheinlich aufgrund zunehmender Inhibierung des Katalysators durch das Produkt kleiner. Bei Zusätzen von [4-MBP][BF₄] nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Massenanteil der ionischen Flüssigkeit im Reaktionsgemisch bis zu einem Maximum zu. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Massenanteilen der ionischen Flüssigkeit über dieses Maximum hinaus ist auf die immer größer werdende Verdünnung des Substrats zurückzuführen. Die Acidität des Reaktionsmediums nimmt durch den Zusatz von [4-MBP][BF₄] wahrscheinlich nicht zu, da die Stabilität des Katalysators durch die Erhöhung des Massenanteil der Schmelze nicht beeinträchtigt wird, während größere Säureäquivalente zur Zersetzung des Katalysators führen.

Der positive Einfluß organischer Salze mit schwach koordinierenden Kationen und Anionen auf die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester könnte auf größeren Solvatationsenthalpien der Übergangszustände des Katalysezyklus in ionischem Medium beruhen. Weiterhin sind Parallelen zum „Lithium-Effekt“ denkbar, wobei z. B. Wasserstoffbrückenbindungen der Kationen der Schmelzen zum Produkt dessen Abtrennung vom Katalysator erleichtern könnten. Hingegen sind starke Wechselwirkungen des Kations der Schmelzen mit dem Katalysator vermutlich auszuschließen, da die Zusätze der organischen Salze die Selektivität der Reaktion nicht beeinflussen und verschiedene Pyridiniumtetrafluoroboratverbindungen zu gleichen Aktivitäten führen.

Das Kation des N-Ethyl-2-methylthiazoliniumtetrafluoroborats **22** weist koordinative Eigenschaften auf, und stabilisiert somit den Katalysator. Dies führt bei hohen Konzentrationen des Salzes in der Reaktionsmischung zur Deaktivierung, eröffnet aber die Möglichkeit z. B. Phosphinliganden durch einfache, funktionalisierte Schmelzen zu ersetzen.

3.5 Palladium-katalysierte Reaktion mit zweizähnigen Liganden

In den Systemen mit einzähnigen Liganden wird eine deutliche Zersetzung des Katalysators beobachtet (Kap. 3.3.6). Die Zugabe zusätzlicher Mengen an Ligand deaktiviert aber den Katalysator (Kapitel 3.3.4). Zur Stabilisierung des Katalysators werden daher zweizählige Liganden eingesetzt, die das Zentralmetall chelatisierend binden können.

Im folgenden wird zunächst auf die Darstellung einiger Phosphor- und Schwefel-basierender Chelatliganden eingegangen, bevor ihr Einsatz in die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester vorgestellt wird.

3.5.1 Ligandsynthesen

3.5.1.1 Bisphosphinverbindungen

Bisphosphinverbindungen binden Palladium(II)-Zentren sehr stark, daher könnte der Einsatz dieser Chelatliganden bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester den Palladium-katalysator stabilisieren. Das 1,2-Bis(dibutylphosphino)ethan **23** wird gemäß Schema 40 durch Umsetzen von 1,2-Dichlorethan mit einer Kaliumdibutylphosphid-Lösung bei Raumtemperatur in THF dargestellt. Das Produkt wird destillativ vom Dibutyl- und vom Tetrabutylphosphin abgetrennt, und rein erhalten.



Schema 40: Darstellung des 1,2-Bis(dibutylphosphino)ethans **23**.

3.5.1.2 Phosphorschwefelverbindungen

Auch Phosphorschwefelverbindungen gelten als gute Chelatliganden für Palladium(II)-Zentren, jedoch bilden sie ein etwas schwächeres Ligandenfeld als die Bisphosphinverbindungen. Zusätzlich könnte die Unsymmetrie der Liganden aufgrund der unterschiedlichen Trans-einflüsse von Phosphin- und Sulfidliganden zu einer Veränderung der Reaktivität des Palladiumkatalysators führen. Aus diesen Gründen ist ihre Verwendung bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester von Interesse.

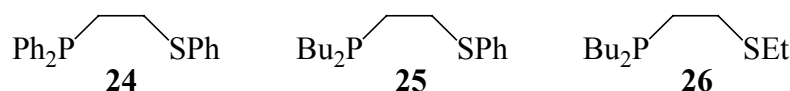
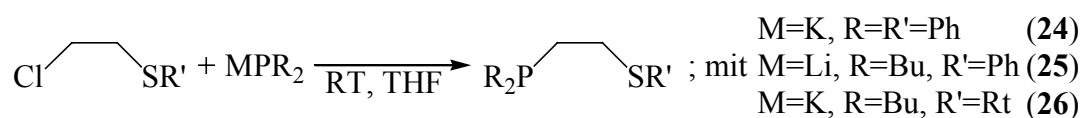


Abbildung 23: Phosphorschwefelverbindungen.

Die in Abbildung 23 aufgeführten Phosphorschwefelverbindungen werden gemäß Schema 41 aus den entsprechenden 2-Chlorethylmerkaptanen durch Umsetzen mit Lithium- bzw. Kaliumphosphid-Lösung dargestellt. Das 1-Diphenylphosphino-2-(phenylmerkapto)ethan **24** wird mittels Kristallisation aus Pentan als weißer Feststoff erhalten. Das 1-Dibutylphosphino-2-(phenylmerkapto)ethan **25** und das 1-Dibutylphosphino-2-(ethylmerkapto)ethan **26** werden destillativ gereinigt.



Schema 41: Darstellung der Phosphorschwefelverbindungen.

Das 1-Chlor-2-(ethylmerkapto)ethan ist kommerziell erhältlich. Das 1-Chlor-2-(phenylmerkapto)ethan wird gemäß Schema 42 durch Umsetzen des 1-Brom-2-chlorethans mit Natriumthiophenolat bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran erhalten.



Schema 42: Darstellung des 1-Chlor-2-(phenylmerkapto)ethans.

3.5.1.3 Phosphoraminverbindungen

Phosphoraminliganden wie die der Abbildung 24 bilden im Vergleich zu Phosphorschwefelverbindungen ein noch schwächeres und unsymmetrischeres Ligandenfeld in Palladium(II)-Verbindungen aus, weshalb auch diese Verbindungen für die Aktivität und Reaktivität des Katalysators bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester von Interesse sind.

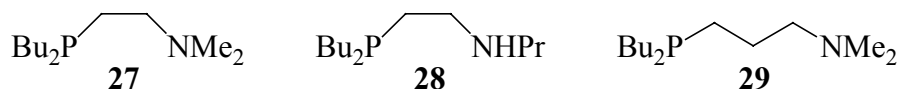
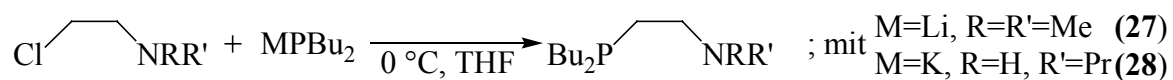


Abbildung 24: Phosphoraminverbindungen.

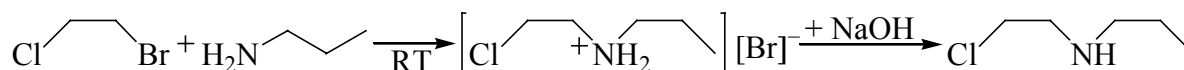
Das 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan **27** und das 1-Dibutylphosphino-2-(propylamino)ethan **28** werden gemäß Schema 43 durch Umsetzen der entsprechenden Chloramine mit Lithium- bzw. Kaliumdibutylphosphid-Lösung in Tetrahydrofuran dargestellt. Die Produkte werden destillativ vom Dibutylphosphin abgetrennt, und rein erhalten.



Schema 43: Darstellung des 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethans **27** und des 1-Dibutylphosphino-2-(propylamino)ethans **28**.

Das 1-Dibutylphosphino-3-(dimethylamino)propan **29** wird auf die gleiche Weise mit Hilfe des 1-Chlor-3-dimethylaminopropan dargestellt.

Die zwei Chlordimethylaminoverbindungen sind kommerziell erhältlich. Das 1-Chlor-2-propylaminoethan kann gemäß Schema 44 nach einer zweistufigen Synthese dargestellt werden. Zunächst wird durch Umsetzen des 1-Brom-2-chlorethans mit Propylamin ein Gemisch aus gleichen Teilen der Hydrobromide des Produkts und des Propylamins erhalten. Im alkalischen werden die Amine freigesetzt und das Produkt destillativ gereinigt.



Schema 44: Darstellung des 1-Chlor-2-propylaminoethans.

3.5.1.4 Aminschwefelverbindungen

Aminschwefelverbindungen wie die der Abbildung 25 bilden im Vergleich zu ihren Phosphinanaloga ein schwächeres Ligandenfeld aus. Das Verhalten Phosphin-freier Systeme bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester ist von besonderem Interesse, da wie bei den Arsinsystemen des Kapitels 3.3.10 die unerwünschte Phosphin-katalysierte Dimerisierung des Substrats zum Dimethyl-2-methylenglutarat **7** vermieden werden kann.

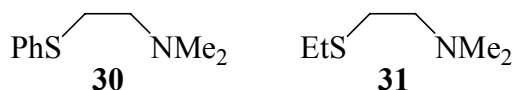
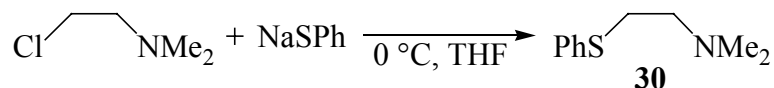


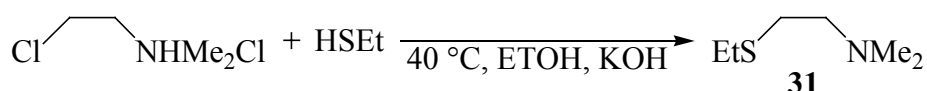
Abbildung 25: Aminschwefelverbindungen.

Das 1-Dimethylamino-2-(phenylmerkpto)ethan **30** wird gemäß Schema 45 durch Umsetzen des 1-Chlor-2-(dimethylamino)ethans mit Natriumthiophenolat in Tetrahydrofuran dargestellt. Da das Chloramin schon bei Raumtemperatur zur Oligomerisierung unter Ausbildung von Ammoniumchloriden neigt wird die Umsetzung bei 0 °C durchgeführt.



Schema 45: Darstellung des 1-Dimethylamino-2-(phenylmerkpto)ethans **30**.

Das 1-Dimethylamino-2-(ethylmerkpto)ethan **31** wird gemäß Schema 46 durch Umsetzen des (1-Chloreth-2-yl)dimethylammoniumchlorids mit Ethylmerkptan im Basischen erhalten. Das Rohprodukt wird mit Wasser gewaschen und destilliert.



Schema 46: Darstellung des 1-Dimethylamino-2-(ethylmerkpto)ethans **31**.

3.5.2 Dimerisierung mit Phosphin-basierenden Chelatliganden

Vorversuche zum Einsatz von Chelatliganden werden mit denen in Abbildung 26 dargestellten Allylpalladiumverbindungen durchgeführt. Sie sind aus dem Allylpalladiumchlorid durch Versetzen mit äquimolaren Mengen des Chelatliganden und anschließendem Anionenaustausch mit Silbertetrafluoroborat bei Raumtemperatur zugänglich. Nach dem Abfiltrieren vom Silberchlorid, dem Verdampfen des Lösungsmittels und dem Abtrennen von überschüssigem Liganden werden die Produkte durch Kristallisation als weiße Feststoffe in guter Reinheit erhalten und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

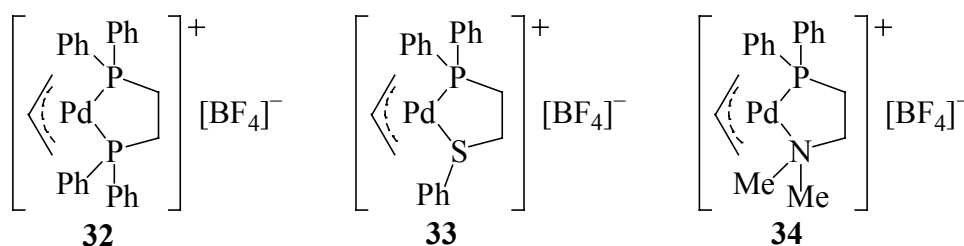
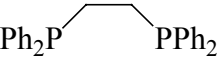
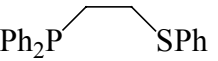
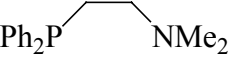


Abbildung 26: Kationische Allylpalladiumtetrafluoroboratkomplexe.

Die Reaktionsmischungen zur Durchführung der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester mit den Verbindungen **32** bis **34** werden in reinem Substrat durchgeführt, in dem sich die Palladiumkomplexe lösen. Zur Aktivierung der katalytischen Systeme wird in den meisten Fällen Tetrafluorborsäure verwendet.

In der Tabelle 19 sind die Ergebnisse der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester mit den Katalysatoren **32** bis **34** aufgeführt. Hierbei sind die Liganden der Palladiumverbindungen so gewählt, daß sie alle eine Diphenylphosphingruppe besitzen und die Ligandenstärke der zweiten Koordinationsstelle vom Phosphin über das Sulfid bis zum Amin abnimmt. Diese Systematik erleichtert das Auffinden optimaler Ligandeigenschaften.

Tabelle 19: Vorversuche zum Einsatz von Chelatliganden.

Nr.	Ligand	Verbindung	[Et ₂ OH][BF ₄] ^{a)}	TOF ^{b)} / mol/mol h	TON ^{c)} / mol/mol
1			1 Äq.	13	
2			2 Äq.	13	
3		32	4 Äq.	13	20
4			8 Äq.	13	
5			0 Äq.	0	
6		33	2 Äq.	1	18
7			10 Äq.	10	28
8			0 Äq.		100
9		34	2 Äq.		461

a) Säureäquivalente bezüglich des Katalysators,

b) TOF der ersten Stunde bezogen auf MA,

c) TON über 24 h bezogen auf MA.

System: 50 mmol MA, 0,05 mmol Katalysator; 80 °C.

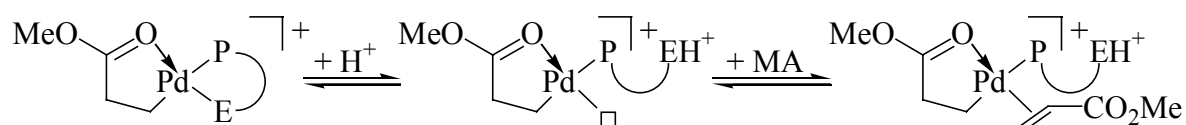
Die Versuche 1 bis 4 der Tabelle 19 mit dem P^P-Liganden und die Versuche 5 bis 7 mit dem P^S-Liganden weisen im Vergleich zu den Phosphoraminsystemen 8 und 9 nur eine geringe Aktivität auf. Vermutlich wird das Palladium von diesen beiden Liganden zu stark chelatisierend gebunden, so daß die für die Reaktion benötigten Koordinationsstellen am Katalysator besetzt sind. Hingegen könnte die katalytische Aktivität der Verbindung **34** auf der Substituierbarkeit des Aminteils des Chelatliganden durch das Substrat beruhen, was einem hemilabilen Verhalten des Liganden gleichkommt. Dies entspricht dem in Kapitel

2.2.2.1 des allgemeinen Teils erläuterten Metallhydrid-Mechanismus, nach dem drei Koordinationsstellen am Palladiumkatalysator für die Reaktion benötigt werden.

Die Zugabe von Säure führt bei dem Versuch 9 im Vergleich zu dem Versuch 8 zu einer vierfach höheren Aktivität. Grund hierfür könnte die Protonierung des Aminteils des Chelatliganden sein, wodurch sein hemilabiles Verhalten noch verstärkt wird. Die Schwächung des Ligandenfeldes durch die Zugabe von Säure findet eine Bestätigung in der geringfügigen Zersetzung des Katalysators zu schwarzem Palladium.

Auch bei den Versuchen 5 bis 7 ist eine Zunahme der Aktivität des Katalysators mit größeren Äquivalenten Säure festzustellen. Allerdings scheint hier das Ligandenfeld nur unwesentlich geschwächt zu werden, da selbst bei 10 Äquivalenten Säure nur eine geringe Aktivitäten und keine Zersetzung des Katalysators zu beobachten ist. Hingegen führt die Zugabe von Säure bei den Versuchen 1 bis 4 mit dem Bisphosphinliganden weder zur Aktivierung noch zur Zersetzung des Katalysators.

Die Versuchsergebnisse können an Hand des Schemas 47 unter Voraussetzung des Metallhydridmechanismus interpretiert werden. Es ist eine zweistufige Substitution des labilen Teils eines Chelatliganden durch das Substrat in acidem Medium dargestellt. Im ersten Schritt liegt ein Protolysegleichgewicht vor, bei dem das Proton mit dem Palladiumzentrum um den labilen Teil des Liganden konkurriert. Im zweiten Schritt lagert sich das Substrat an und die entstandene Verbindung ist katalytisch aktiv. Hieraus folgt für die katalytische Reaktion, daß ihre Aktivität abhängig von der Gleichgewichtslage der Gesamtreaktion aus Schema 47 ist. Sie kann durch die Protonenkonzentration und die Wahl des labilen Teils des Liganden beeinflusst werden.



Schema 47: Zweistufige Substitution des labilen Teils eines Chelatliganden durch das Substrat.

Gesucht sind also hemilabile Chelatliganden, deren eine Seite zur Stabilisierung dauerhaft am Katalysator gebunden ist, und deren andere Seite unter Reaktionsbedingungen leicht vom

Substrat substituiert werden kann. Bilden sich hingegen koordinativ ungesättigte Katalysator-intermediate können diese vom hemilabilen Teil des Liganden chelatisierend gebunden und somit stabilisiert werden.

Anstelle des Einsatzes definierter Palladiumkomplexe als Katalysatoren, wie bei den Versuchen der Tabelle 19, wird die Suche nach einem optimalen Liganden durch die Verwendung von *in situ* Systemen vereinfacht. So können ohne großen präparativen Aufwand in kurzer Zeit viele verschiedene Liganden getestet werden. Aus diesem Grund werden die Katalysatorsysteme, die in Tabelle 20 aufgeführt sind, ähnlich zu der Methode 1 des Kapitels 3.3.3 durch Versetzen der Liganden mit Tetrafluorborsäure, Auflösen des Ansatzes mit Nitromethan, Lösen des Palladiumacetylacetonats mit Acrylsäuremethylester und Vereinigen der Ligand- und der Katalysatorlösung dargestellt. Nitromethan wird als Lösungsvermittler benötigt, da in saurer Lösung die meisten in Tabelle 20 aufgeführten Chelatliganden zweifach protoniert und aus reinem Acrylsäuremethylester ausfallen würden. Hingegen führt der Zusatz von Nitromethan zu homogenen Reaktionsgemischen, wobei das schwach koordinierende Lösungsmittel den Katalysator kaum beeinflusst.

Tabelle 20: P[^]P-, P[^]O-, P[^]As-, P[^]S-Liganden.

Nr.	Ligand		TOF ^{a)} / mol/mol h	TON ^{b)} / mol/mol
1	Dbpe		0	1
2	Dppe		4	–
3	Dppb		2	–
4	Ph ₂ P—CH ₂ —CH ₂ —AsPh ₂		4	5
5	Ph ₂ P—CH ₂ —CH ₂ —NMe ₂		69	–
6	Dppeo		0	0
7	Dppbo		6	27
8	dppes		2	–
9	Ph ₂ P—CH ₂ —CH ₂ —SPh	24	5	–
10	Bu ₂ P—CH ₂ —CH ₂ —SPh	25	2	–
11	Bu ₂ P—CH ₂ —CH ₂ —SEt	26	1	3

a) TOF der ersten Stunde bezogen auf MA,

b) TON über 24 h bezogen auf MA.

System: 50 mmol MA, 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,2 mmol Ligand, 0,52 mmol [Et₂OH][BF₄],
50 mass.-% CH₃NO₂; 80 °C.

Die in Tabelle 20 aufgeführten Versuche mit phosphinhaltigen, zweizähnigen Liganden zeigen bis auf den Versuch 5 mit dem P^N-Liganden nur eine geringe Aktivität. Der Grund hierfür ist vermutlich das nichthemilabile Verhalten der Liganden, so daß diese unter Reaktionsbedingungen dauerhaft-zweifach gebunden sind, und daher eine Koordinationsstelle am Katalysator besetzt ist, die zur katalytischen Reaktion benötigt wird (Schema 47).

Eine Stabilisierung des Katalysators verglichen mit den Versuchen mit einzähnigen Phosphinliganden (Kapitel 3.3.5) wird mit allen in Tabelle 20 aufgeführten Systemen erreicht, was an dem Ausbleiben der Zersetzung des Katalysators zu schwarzem Palladium erkennbar ist.

Die Stabilisierung des Palladiumkatalysators durch die Verwendung von Chelatliganden wird durch die Versuche in diesem Kapitel bestätigt. Allerdings führen die meisten der hier verwendeten Liganden zu einer Deaktivierung der Reaktion. Bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester ist die Stabilisierung des Palladiumkatalysators unter Erhalt der katalytischen Aktivität allerdings mit Phosphin-basierenden Chelatliganden möglich, die hemilabil sind und als labilen Teil eine Aminfunktion besitzen. Daher werden im nächsten Kapitel katalytische Systeme mit verschiedenen P^N-Liganden behandelt.

3.5.3 Dimerisierung mit Phosphoramin-Liganden

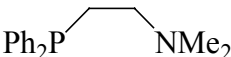
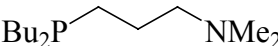
In diesem Kapitel werden die Einflüsse verschiedener Phosphoraminliganden auf die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester beschrieben. Hintergrund dieses Vorgehens ist das Auffinden von Strukturmerkmalen dieser Ligandenklasse, die für die Stabilität und die Aktivität des Katalysators von Bedeutung sind.

In der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester werden die in Tabelle 21 aufgeführten Phosphoraminverbindungen als Liganden eingesetzt. Hierbei werden die homogenen Reaktionsmischungen wie im vorigen Kapitel ähnlich der Methode 1 des Kapitels 3.3.3 mit Hilfe von Nitromethan erzeugt.

Das System 2 mit dem 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan-Liganden **27** zeigt die höchste Aktivität aller Systeme der Tabelle 21 mit einer TOF = 161 h⁻¹. Der Ersatz der zwei Butylreste am Phosphin durch Phenylsubstituenten, führt bei dem Versuch 1 zu einer

verminderten TOF = 69 h^{-1} . Die geringere Aktivität von Arylphosphinen verglichen mit den Alkylanaloga entspricht den Beobachtungen bei den Versuchen mit einzähnigen Phosphinliganden (Kap. 3.3.5).

Tabelle 21: Phosphoramminliganden.

Nr.	Ligand	TOF ^{a)} / mol/mol h	Linearität ^{b)} / %
1		69	
2	 27	161	96,5
3	 28	14	95,8
4	 29	0	

a) TOF der ersten Stunde bezogen auf MA,

b) Linearität der Dimere ($\approx$ Selektivität bezüglich Δ^2 -DHM **1**).

System: 50 mmol MA, 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,2 mmol Ligand, 0,52 mmol [Et₂OH][BF₄],
50 mass.-% CH₃NO₂; 80 °C.

Der Vergleich der Systeme 2 und 3 zeigt eine Zunahme der Aktivität mit der Basizität des Aminrestes am Liganden. Diese Beobachtung entspricht der in Schema 47 dargestellten Modellvorstellung zur Wirkungsweise hemilabiler Chelatliganden in saurem Milieu (Kap. 3.5.2). Die Amingruppe bildet den labilen Teil des P⁺N-Liganden. Um so effektiver dieser durch die Säure protoniert und anschließend durch das Substrat substituiert werden kann, desto schneller ist die katalytische Reaktion. Zwar nehmen die Bindungsstärken sowohl zum kationischen Palladiumzentrum als auch zum Proton mit der Basizität des Aminrestes zu, jedoch überwiegt der Zuwachs der Affinität gegenüber dem Proton. Förderlich für die Stabilität des Katalysators unter Erhalt seiner Aktivität sind daher möglichst basische Amine in wenig aciden Medien.

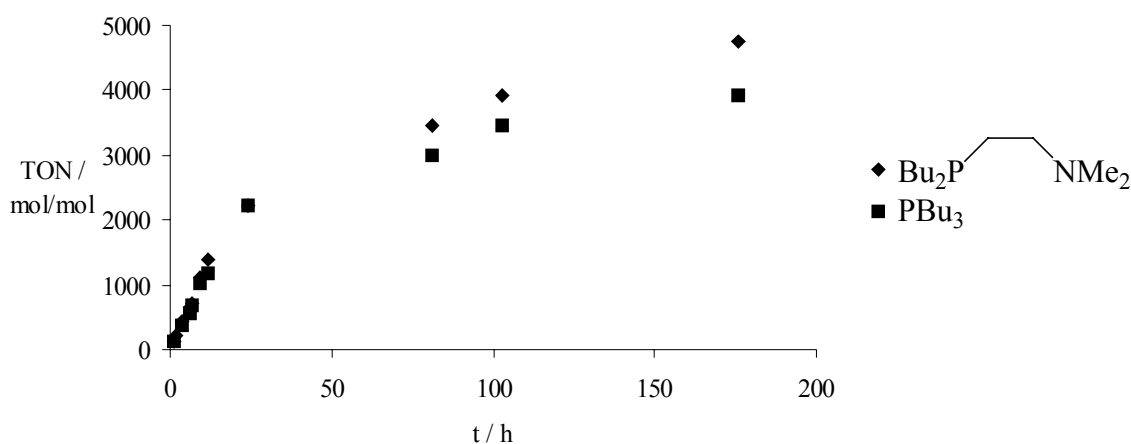
Die Verwendung des 1-Dibutylphosphino-3-(dimethylamino)propans **29** als Ligand im System 4 der Tabelle 21 führt unter den standardisierten Reaktionsbedingungen zu keiner katalytischen Aktivität. Grund hierfür könnte eine größere Stabilität des Sechsrings Chelaten im Vergleich zu dem Fünfring sein. Dieser Überlegung widerspricht allerdings die rasche Zersetzung des Katalysators zu schwarzem Palladium. Obwohl der Ligand gemäß NMR-Analytik rein vorliegt, könnten Verunreinigungen in der Verbindung für die Deaktivierung der Reaktion verantwortlich sein. Um diese Möglichkeit auszuschließen wird der Ligand mehrfach destilliert und in die Reaktion eingesetzt. Bei diesem Vorgehen wird keine Veränderung der Aktivität des katalytischen Systems mit dem Ligand **29** festgestellt.

Die Verwendung von 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan **27** als Ligand führt im Vergleich zu allen anderen in dieser Arbeit verwendeten Chelatliganden bei hoher Stabilität des Katalysators zur höchsten Aktivität. Daher wird im nächsten Kapitel das Langzeit-Verhalten des katalytischen Systems mit **27** bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester vorgestellt, und mit dem analogen System mit Tributylphosphin als aktivstem einzähnigen Phosphinliganden verglichen.

3.5.4 Langzeit-Verhalten des katalytischen Systems mit P^N-Liganden

Die homogenen Reaktionslösungen werden gemäß der modifizierten Methode 1 erzeugt, wobei im Gegensatz zu den Versuchen des vorigen Kapitels nicht Nitromethan sondern 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ([BMIM][BF₄]) als Lösungsmittel eingesetzt wird. Der Grund hierfür liegt in dem positiven Einfluß der Imidazolimverbindung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester (Kap. 3.4). Entsprechend den Langzeit-Versuchen der Kapitel 3.3.6 und 3.4.3 wird den Reaktionsmischungen auch hier weitere Säure nach 6, 12, 24, 81 und 103 Stunden zugesetzt.

In der Abbildung 27 ist das Verhalten der katalytischen Systeme mit 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan **27** und mit Tributylphosphin als Ligand vergleichend dargestellt.



System: 100 mmol MA, 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,2 mmol Ligand, 50 mass.-% [BMIM][BF₄],
 [Et₂OH][BF₄]: 0,32 mmol (PBu₃) und 0,52 mmol (**27**); 80 °C.
 Zusätze: jeweils 0,14 mmol [Et₂OH][BF₄] nach 6, 12, 24, 81 und 103 h;
 50 mmol MA nach 103 h.

Abbildung 27: Katalytische Aktivität der Systeme mit Tributylphosphin und 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan **27**.

Zunächst ist kein Unterschied vorhanden. Ab der 81-igsten Stunde findet im Fall des einzähnigen Liganden eine zunehmende Zersetzung des Katalysators statt. Dies wird im System mit dem Phosphoramminligand **27** nicht beobachtet, daher wird mit diesem System über 176 Stunden ca. 22 % mehr Produkt und die höchste TON in dieser Arbeit von 4768 erhalten. Die Deaktivierung des Katalysators könnte die Folge zunehmender Produktinhibierung und abnehmender Substratkonzentration mit fortschreitendem Umsatz sein.

Die Linearitäten sind über die Reaktionszeit konstant. Diese beträgt im Falle des Phosphorammins **27** 98,0 % und im Falle des Tributylphosphins 97,6 %. Da sowohl die Basizitäten als auch die Raumansprüche der Liganden weitgehend identisch sind, ist die Steigerung der Selektivität der Reaktion zu Gunsten der linearen Dimere unter Verwendung des P^N-Liganden im Vergleich zum Tributylphosphin auf den Einfluß des Aminrestes zurückzuführen. Dies könnte an der Möglichkeit des Liganden zur zweifachen Koordination des Katalysators liegen. Bei dem Metallhydrid-Mechanismus wird die Verknüpfungssequenz der Dimere bei der Insertion des Substrats in die Metall-Kohlenstoff-Bindung festgelegt. Bei diesem Reaktionsschritt sollte gemäß Schema 47 des Kapitels 3.5.2, welches die Wirkungsweise von Chelatliganden bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester im sauren Medium beschreibt, keine zweifache Koordination des Katalysators durch den P^N-Liganden vorliegen, und der Aminrest protoniert sein. Aus diesem Grund ist der Einfluß von einzähnigen Phosphorammoniumliganden auf die Selektivität der Dimerisierung von Interesse.

In Abbildung 28 ist das (1-Dibutylphosphinoeth-2-yl)trimethylammoniumtetrafluoroborat **35** und das (1-Diphenylphosphinoeth-2-yl)trimethylammoniumtetrafluoroborat **36** aufgeführt.

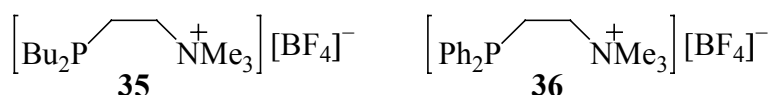


Abbildung 28: Phosphorammoniumverbindungen.

Sie werden gemäß Schema 48 durch Methylierung der entsprechenden Phosphoramminverbindungen mit Meerweins-Reagenz bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Reaktion ist kinetisch kontrolliert, weshalb die Quaternisierung selektiv am Stickstoff erfolgt.



Schema 48: Kinetisch kontrollierte Quaternisierung von Phosphorammoniumverbindungen.

Die homogenen Reaktionsmischungen zur Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Verwendung der Phosphorammoniumverbindungen **35** und **36** werden gemäß der Methode 1 des Kapitels 3.3.3 erzeugt, wobei auf zusätzliches Lösungsmittel verzichtet werden kann. Die Protonierung des Liganden zum Hydrophosphoniumsalz erfolgt *in situ*.

Die Tabelle 22 zeigt die Ergebnisse der katalytischen Reaktionen mit den Phosphorammoniumverbindungen, dem Tributylphosphin und dem Diphenylmethylphosphin.

Tabelle 22: Phosphorammoniumverbindungen.

Nr.	Ligand	TON ^{a)} / mol/mol	Linearität ^{b)} / %
1	PBu ₃	229	93,7
2	35	269	95,2
3	MePPh ₂	81	90,5
4	36	201	94,8

a) TON über 24 h bezogen auf MA,

b) Linearität der Dimere ($\approx$ Selektivität bezüglich Δ^2 -DHM **1**),

System: 50 mmol MA, 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,32 mmol HBF₄, 0,2 mmol Ligand, 80 °C, 24 h.

Das katalytische System 2 mit dem Ligand **35** zeigt im Vergleich zum Versuch 1 mit Tributylphosphin bei ähnlichen elektronischen Eigenschaften und sterischen Ansprüchen der Phosphorverbindungen eine etwas größere Aktivität und eine deutlich höhere Linearität.

Zu einem weitgehend identischen Ergebnis führt der Vergleich der Versuche 3 und 4. Allerdings sind die elektronischen Eigenschaften und die sterischen Verhältnisse des Methylphenylphosphins und der Verbindung **36** weniger ähnlich.

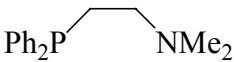
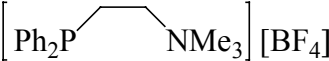
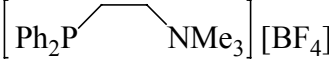
Der Aktivitätsanstieg bei dem Ersatz der zwei Phenylreste der Verbindung **35** durch zwei Butylreste wie bei der Verbindung **36** entspricht den Beobachtungen zu einzähnigen Phosphinen (Kap. 3.3.5).

Der positive Einfluß von Ammoniumgruppen tragenden Phosphinliganden auf die Selektivität der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester wird durch die Versuche in Tabelle 22 belegt. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung der Ammoniumgruppe zu einem Carboxylatsauerstoff des Acrylatliganden sein, wodurch die Ausrichtung des Substrats im Molekül oder seine elektronischen Eigenschaften beeinflußt werden.

Die in Tabelle 22 aufgeführten Versuchsergebnisse mit Phosphorammoniumverbindungen weisen im Vergleich zu unfunktionalisierten Phosphinen hohe Aktivitäten und Selektivitäten auf. Ähnliche Ergebnisse werden mit dem 1-Diphenylphosphino- und dem 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethanliganden **27** erzielt. Die P^N-Liganden werden in aciden Medien eingesetzt, in denen sie durch Protonierung die Ammoniumverbindungen bilden. Aufgrund dieser Tatsachen bestehen berechtigte Zweifel an der Wirkungsweise der P^N-Verbindungen als Chelatliganden. Um nachzuweisen, daß die stabilisierende Wirkung dieser Verbindungen auf den Palladiumkatalysator bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester auf den Chelateffekt zurückzuführen ist, werden die drei in Tabelle 23 aufgeführten Versuche durchgeführt.

Die homogenen Reaktionslösungen werden ähnlich der Methode 1 des Kapitels 3.3.3 allerdings unter Verwendung von [BMIM][BF₄] erzeugt. Es wird nach 6, 12 und 24 Stunden weitere Säure zugesetzt.

Tabelle 23: Versuche zum Chelateffekt von P^N-Liganden

Nr.	System	TON / mol/mol	
		nach 24 h	nach 81 h
1		201	324
2		203	252
3	 / NBu ₃	207	210

System: 100 mmol MA, 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,2 mmol Ligand, 50 mass.-% [BMIM][BF₄],
 [Et₂OH][BF₄]: 0,52 mmol (P^N-Ligand), 0,32 mmol (**36**) und 0,52 mmol (**36**/NBu₃); 80 °C.
 Zusätze: jeweils 0,14 mmol [Et₂OH][BF₄] nach 6, 12, 24 und 81 h.

Die Tabelle 23 zeigt drei katalytische Systeme, von denen das erste den 1-Diphenylphosphino-2-(dimethylamino)ethanliganden und das zweite den einzähnigen Phosphorammoniumliganden **36** enthält. Letzterer besitzt ähnliche elektronische Eigenschaften und einen

vergleichbaren sterischen Anspruch wie der Phosphinteil des P[^]N-Liganden des Systems 1. Im dritten System wird wieder der Ligand **36** verwendet, allerdings wird bezüglich des Liganden ein Äquivalent „externes“ Amin zugesetzt. Hierdurch kann der Einfluß von Amingruppen, die wie bei dem 1-Diphenylphosphino-2-(dimethylamino)ethan im Ligand gebunden sind, mit denen die isoliert vom Phosphin vorliegen verglichen werden.

Die Aktivität der drei in Tabelle 23 aufgeführten katalytischen Systeme ist in den ersten 24 Stunden weitgehend identisch. Nach 81 Stunden besitzt das System 1 die höchste Aktivität mit einer TON = 324, während im Versuch 2 nur eine TON von 252 erreicht wird. Im Gegensatz zum System 2 wird im Versuch 1 keine Zersetzung des Katalysators zu schwarzem Palladium beobachtet. Diese Stabilisierung des Katalysators im System 1 mit dem P[^]N-Liganden im Vergleich zum System 2 mit dem einzähnigen Phosphorammoniumliganden **36** muß die Folge der Aminfunktion des Chelatliganden sein.

Das System 3 der Tabelle 23 weist nach 81 Stunden die geringste Aktivität auf. Zusätzlich zersetzt sich der Katalysator in großem Maße. Hierdurch wird belegt, daß nur die Aminfunktion, die im Liganden gebunden ist, zur Stabilisierung des Katalysators beitragen.

Diese Versuchsergebnisse geben einen deutlichen Hinweis auf die Wirkungsweise der P[^]N-Verbindungen als Chelatliganden. Die Selektivitätssteigerung der Reaktion bei der Verwendung von Phosphoramin- und Phosphorammoniumverbindungen könnte die Folge intramolekularer Wechselwirkungen zwischen den Ammoniumgruppen und dem Substrat sein, wobei sich im Fall der Phosphoraminverbindungen die Ammoniumgruppe durch Protonierung des labilen Teils des Chelatliganden in saurem Medium ausbildet.

3.5.5 Dimerisierung mit Schwefelamin-Liganden

Das Kapitel 3.3.10 beschreibt, daß der Ersatz von Phosphinliganden durch Arsinverbindungen bei der Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester zu einer Steigerung der Linearität der Produkte führt. Dies liegt an der Vermeidung der unerwünschten Phosphin-katalysierten Dimerisierung des Acrylats zum 2-Methylenglutarat **7**. Allerdings wird der Katalysator durch Arsine nur schlecht stabilisiert. Schwefelverbindungen bieten eine weitere Möglichkeit Phosphinliganden zu ersetzen. Außerdem besitzen sie aufgrund ihrer geringen

Oxidationsempfindlichkeit den Vorteil einer einfachen Handhabbarkeit. Weiterhin sind sie im Vergleich zu analogen Phosphinen preiswerter und leichter zugänglich.

In Analogie zu den erfolgreichen Versuchen mit P^N-Liganden werden die zwei in Tabelle 24 aufgeführten Schwefelaminverbindungen in die Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester als Liganden eingesetzt.

Tabelle 24: Schwefelamin-Liganden.

Nr.	Ligand		TOF ^{a)} / mol/mol h	TON ^{b)} / mol/mol	Linearität ^{c)} / %
1	PhS-CH ₂ -CH ₂ -NMe ₂	30	95	95	97,5
2	EtS-CH ₂ -CH ₂ -NMe ₂	31	115	328	99,5

a) TOF der ersten Stunde bezogen auf MA,

b) TON über 24 h bezogen auf MA,

c) Linearität der Dimere (≈ Selektivität bezüglich Δ²-DHM **1**).

System: 50 mmol MA, 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,2 mmol Ligand, 0,52 mmol [Et₂OH][BF₄],
50 Mass.-% [BMIM][BF₄]; 80 °C.

Das katalytische System 1 weist eine geringere Aktivität und Linearität der Dimere als das System 2 auf. In Analogie zu den Phosphoraminverbindungen führt der Ersatz des Arylrestes am Schwefel des 1-Dimethylamino-2-(phenylmerkpto)ethanliganden **30** durch einen Alkylsubstituenten in Versuch 2 zu einer höheren Aktivität. Zusätzlich findet bei Versuch 1 eine größere Zersetzung des Katalysators als bei 2 statt. Die höhere Linearität bei der Verwendung des Ethylmerkaptans **31** könnte ähnlich wie bei den Versuchen mit einzähnigen Phosphinliganden in Kapitel 3.3.5 die Folge seines geringeren sterischen Anspruchs im Vergleich zum Phenylmerkaptan sein.

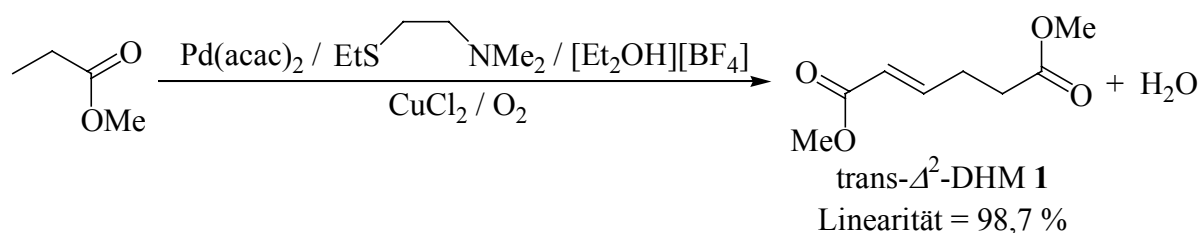
In den katalytischen Systemen mit Schwefelamin-Liganden wird im Vergleich zu ihren Phosphinanalogia eine höhere Linearität der Dimere beobachtet. Ein Grund hierfür ist die Vermeidung der Phosphin-katalysierten Dimerisierung des Acrylsäuremethylesters. Dem entsprechend können nur Spuren von Dimethyl-2-methylenglutarat **1** im Produktgemisch nachgewiesen werden. Ein weiterer Grund könnte der geringere sterische Anspruch der Schwefelverbindungen verglichen mit den Phosphinliganden sein. Dieser basiert auf der Zweibindigkeit des Schwefels, während die Phosphorverbindungen einen Substituenten mehr besitzt. Mit 1-Dimethylamino-2-(ethylmerkpto)ethan **31** wird eine 99,5 %-ige Linearität der Acrylatdimere erreicht. Das System mit 1-Dimethylamino-2-(dibutylphosphino)ethan **27**

weist, wie im Kapitel 3.5.3 erwähnt wird, bei einem gleichen Verhältnis von Katalysator zu Substrat nur eine 96,5 %-ige Selektivität zu den linearen Produkten auf.

Jedoch sind die Aktivitäten und die Stabilitäten der katalytischen Systeme mit Schwefelamin-Liganden verglichen mit den Phosphinsystemen geringer, da die Thioetherliganden aufgrund ihrer geringeren σ -Donatorstärke ein schwächeres Ligandenfeld ausbilden. Somit werden die metallorganischen Katalysatorintermediate durch Thioetherliganden weniger stabilisiert als durch Phosphine. Um die hohe Selektivität der Dimerisierung bei der Verwendung des 1-Dimethylamino-2-(ethylmerkpto)ethans **31** als Ligand nutzbar zu machen, wird im nächsten Kapitel ein System vorgestellt, bei dem die Zersetzungsprodukte des Katalysators reoxidiert werden.

3.5.6 Strategien zur Reoxidation des Katalysators

Soll eine Reaktion zur technischen Reife entwickelt werden, so ist eine wichtige Aufgabe des Chemikers die Steigerung der Selektivität der Produkte. Hierdurch werden die Kosten der Produktaufarbeitung minimiert, was häufig erst zur Wirtschaftlichkeit eines Prozesses führt. Bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Arylsäuremethylester wird eine sehr hohe Selektivität mit Hilfe des Schwefelaminliganden **31** erreicht. Dieser stabilisiert den Katalysator allerdings nur ungenügend, was bei einem Prozeß zu hohen Kosten für die Wiedergewinnung des Edelmetalls führen würde. Da die Stabilisierung des Katalysators mit anderen Liganden nur unter Verlust an Selektivität zu verwirklichen ist, wird das in Schema 49 dargestellte katalytische System mit Kupfer(II)chlorid entwickelt, welches sich selbst zu regenerieren vermag, so daß auf eine aufwendige Wiedergewinnung des Katalysators verzichtet werden kann. Das Kupfersalz wird zur Reoxidation von schwarzem Palladium und anderen Palladium(0)-Verbindungen in katalytischen Mengen zugesetzt. Die Katalyse läuft unter Luft ab, so daß sich in einer zweiten Redoxreaktion das zweiwertige Kupfer zurückbilden kann, wobei in saurem Medium Wasser in geringen Mengen gebildet wird.



Schema 49: Katalytisches System mit Kupfer(II)chlorid und Sauerstoff.

Mit diesem System wird in einem *batch*-Versuch in der ersten Stunde der Reaktion eine $\text{TOF} = 207 \text{ h}^{-1}$ erreicht. Es findet keine Zersetzung des Katalysators statt. Die Steigerung der Aktivität verglichen zu dem System ohne Kupfer(II)chlorid rührt wahrscheinlich von der Bildung von Kupfer-Schwefelamin-Verbindungen her, die die Konzentration des für den Katalysator verfügbaren Liganden reduzieren. Die Linearität der Dimere beträgt 98,7 % und ist etwas geringer als bei dem Versuch 2 der Tabelle 24 des vorigen Kapitels, bei dem der selbe Ligand verwendet wird. Grund für die geringfügige Abnahme der Linearität könnte eine katalytische Aktivität des Kupfers bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester mit schlechter Selektivität zu den linearen Produkten sein.

Dieses sich selbst regenerierende System stellt eine Synthese der Selektivitätssteigerung durch Ligandoptimierung, der Stabilisierung des Katalysators durch Chelatliganden und der Reoxidation von schwarzem Palladium dar. Der preiswerte und präparativ leicht zugängliche Ligand **31** kann im Fall seines Verbrauchs der Reaktion wieder zugeführt werden, ohne das hohe Kosten entstehen. Aufgrund der Deaktivierung des Katalysators durch Wassers muß die Reaktion kontinuierlich durchgeführt werden, so daß das Wasser ständig abgeführt wird. Dieser Zwang zu einer bestimmten Reaktionsführung stellt aber keine unerwünschte Beschränkung dar, vielmehr sind kontinuierliche Prozesse oftmals dem diskontinuierlichen Betrieb vorzuziehen.

3.5.7 Zusammenfassung des Kapitels 3.5

Phosphor-basierende Chelatliganden können mit Hilfe der üblichen Schutzgastechnik in großer Vielfalt dargestellt werden, hierfür werden oftmals teure, hoch reaktive Alkalimetallphosphide verwendet. Die Darstellung von Schwefelaminverbindungen gestaltet sich vergleichsweise einfach, da auf eine Schutzgasatmosphäre verzichtet werden kann. Zusätzlich dienen vielfach preiswerte Thiole als Ausgangsverbindungen.

Die Verwendung von Phosphor-basierenden Chelatliganden bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester führt im Vergleich zu den einzähnigen Phosphenen zu einer Stabilisierung des Palladiumkatalysators. Im Gegensatz zu Phosphoramminliganden weisen die hier verwendeten Systeme mit $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ -, $\text{P}^{\wedge}\text{As}$ -, $\text{P}^{\wedge}\text{PO}$ -, $\text{P}^{\wedge}\text{PS}$ - und $\text{P}^{\wedge}\text{S}$ -Liganden nur eine geringe Aktivität auf, da sie vermutlich den Katalysator zu stark chelatisierend binden und somit Koordinationsstellen besetzen, die für die Dimerisierung benötigt werden.

Die Phosphoramminliganden weisen in saurem Medium hemilabiles Verhalten auf. Hierbei bildet die Amingruppe den labilen Teil des Chelatliganden, der leicht durch das Substrat verdrängt werden kann. Dies führt im Fall des 1-Dibutylphosphino-2-dimethylaminoethans **27** im Vergleich zum Tributylphosphin zu einer Stabilisierung des Katalysators ohne Verlust an Aktivität, so daß über 176 Stunden ca. 22 % mehr Produkt und die höchste TON in dieser Arbeit von 4768 erhalten wird.

Zusätzlich führt die Verwendung von Phosphoramminliganden bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester im Vergleich zu einzähnigen Phosphinen zu einer höheren Linearität der Produkte. Ähnliches Verhalten zeigen Phosphorammoniumverbindungen, was auf eine Wechselwirkung der Ammoniumgruppe mit dem Substrat zurückgeführt werden könnte. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Amingruppe des Phosphoramminliganden zum Zeitpunkt der Verknüpfung zweier Substrate unter C-C-Kupplung in protonierter Form vorliegt.

Die Verwendung von Schwefelaminverbindungen als Liganden bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester führt im Vergleich zu ihren Phosphinanalogia zu einer höheren Selektivität, so daß im Fall des 1-Dimethylamino-2-(ethylmerkapt)ethans **31** eine 99,5 %-ige Linearität der Dimere erreicht wird.

Allerdings weisen die Systeme mit Schwefelaminliganden im Vergleich zu ihren Phosphinanalogia eine geringere Stabilität des Katalysators auf. Dieser Mangel kann durch die Entwicklung von selbst-regenerierenden Systemen behoben werden. Hierbei werden die während der Dimerisierung gebildeten Palladiumverbindungen in der Oxidationsstufe 0 unter einer Luftatmosphäre durch Kupfer(II)-Salze katalytisch reoxidiert.

3.6 Zweiphasige Reaktionsführung

Wie im Kapitel 2.5 des allgemeinen Teils beschrieben wird, ist ein großer Nachteil homogen katalysierter Reaktionen die schwierige Abtrennung des Produkts vom Katalysator. Diese Problematik kann durch eine zweiphasige Reaktionsführung überwunden werden, bei der sich der Katalysator in der einen und das Produkt in der anderen Phase löst. Bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester können die Produkte nur unter Zersetzung des Katalysators destillativ vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden. Deshalb ist die Entwicklung eines zweiphasigen Systems für diese Reaktion von großem Interesse.

In der Technik sind vielfach kontinuierliche Verfahren aufgrund großer Effizienz, gleichbleibender Produktqualität, hoher Sicherheit und eines stetigen Produktstroms absatzweise betriebenen Reaktoren vorzuziehen. Bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester sind zweiphasige Systeme die Voraussetzung für eine kontinuierliche Reaktionsführung.

Bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester werden kationische Palladiumkatalysatoren verwendet, die eine hohe Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten aufweisen, was zur Bildung einer ionischen Katalysatorphase bei einer zweiphasigen Reaktionsführung ausgenutzt werden kann. Weiterhin bilden ionische Flüssigkeiten mit vielen organischen Lösungsmitteln zweiphasige Mischungen. Hingegen sind die Acrylatdimere in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Es liegt daher nahe, zweiphasige Systeme mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten und organischer Lösungsmittel zu erzeugen.

Es wird in Kapitel 3.4.3 beschrieben, daß ionische Zusätze wie [BMIM][BF₄] zur Reaktionsmischung einen positiven Einfluß auf die Geschwindigkeit der Dimerisierung haben. Daher wird bei den folgenden Versuchen dieses Lösungsmittel zur Erzeugung der Katalysatorphase verwendet. Die Frage, welches Lösungsmittel zur Ausbildung der organischen Phase verwendet werden soll, kann mit denen in Abbildung 29 aufgeführten organischen Verbindungen, die mit [BMIM][BF₄] zweiphasige Mischungen bilden, beantwortet werden. Die Kriterien zur Auswahl sind eine hohe Löslichkeit der Produkte, eine schlechte Löslichkeit des Katalysators, Inertheit gegenüber dem Katalysator, ein Siedepunkt der über der Reaktionstemperatur liegt und ein geringer Preis. Aus diesen Gründen wird bei den folgenden Versuchen Toluol als organisches Lösungsmittel verwendet.

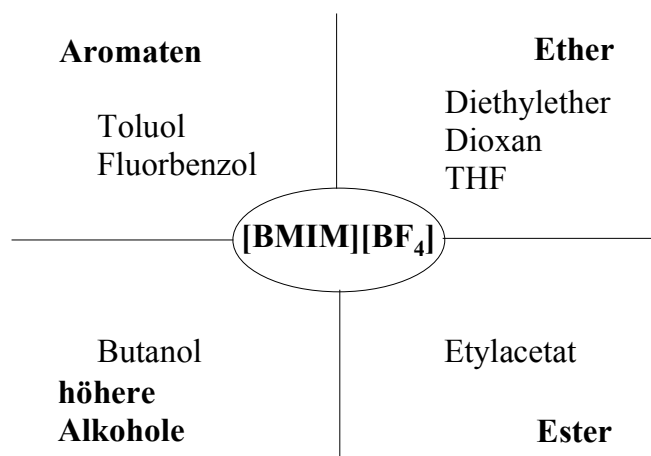
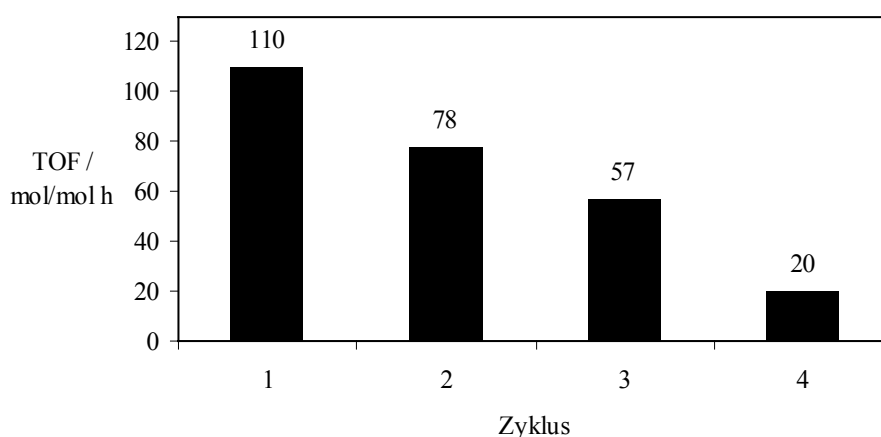


Abbildung 29: Mit [BMIM][BF₄] schlecht mischbare organische Lösungsmittel.

3.6.1 Zweiphasenkatalyse mit einzähnigen Phosphinen

In Abbildung 30 sind die Aktivitäten der zweiphasigen Dimerisierung von Acrylsäuremethylester bei mehrfacher Verwendung der Katalysatorphase beschrieben, wobei Tributylphosphin als Ligand dient.

Die Katalysatorphase wird gemäß der modifizierten Methode 1 des Kapitels 3.4.1 mit [BMIM][BF₄] erzeugt, wobei der Ligand in Form seines Hydrophosphoniumsalzes eingesetzt wird. Die Zugabe von Toluol zu diesem Ansatz führt zu einer zweiphasigen Mischung.



System: 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,2 mmol [HPBu₃][BF₄],
4,3 mg [BMIM][BF₄]; 1 h, 80 °C.

Zyklus: 50 mmol MA, 0,12 mmol [Et₂OH][BF₄], 20 ml Toluol.

Abbildung 30: Rezyklierung des Katalysators mit Tributylphosphin.

Im ersten Zyklus wird eine etwas kleinere $\text{TOF} = 110 \text{ h}^{-1}$, verglichen mit der $\text{TOF} = 126 \text{ h}^{-1}$ des einphasigen System ohne Toluol (Kap. 3.4.2), erhalten. Eine Erklärung hierfür ist die geringere Konzentration des Substrats in der Katalysatorphase, da das Acrylat durch das organische Lösungsmittel extrahiert wird.

In den weiteren Zyklen wird eine starke Abnahme der Aktivität beobachtet. Dies liegt hauptsächlich an dem Übergang des Katalysators in die Produktphase, so daß bei jedem Zyklus etwas des selben verloren geht. Das Auswaschen der Palladiumverbindungen ist anhand der Färbung des Extrakts zu erkennen. Die Inhibierung des Katalysators durch die Anreicherung der Produkte in der ionischen Phase hat auch einen negativen wenn auch kleinen Einfluß auf die Aktivität der Reaktion. Zusätzlich ist eine geringe Zersetzung des Katalysators zu beobachten.

Das zweiphasige System $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ / Toluol eignet sich zur Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester. Allerdings ist die Voraussetzung für eine erfolgreiche, zweiphasige Reaktionsführung die effektive Immobilisierung des Katalysators in der ionischen Flüssigkeit. Da die Löslichkeit des Palladiumkatalysators in der organischen Phase bei der Verwendung von Tributylphosphin zu hoch ist, werden zur Lösung dieses Problems im folgenden Kapitel Liganden mit ionischen Resten vorgestellt.

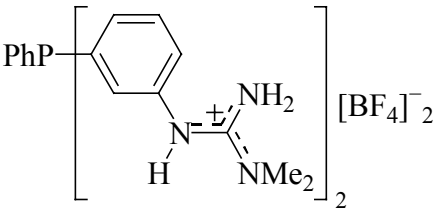
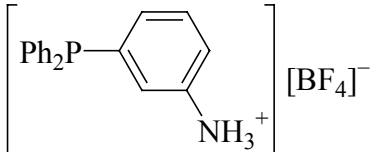
3.6.2 Liganden mit ionischen Resten

Zunächst werden die Einflüsse einiger Liganden mit ionischen Resten auf die Stabilität und die Aktivität des Katalysators vorgestellt, bevor die Immobilisierungseigenschaften einer Auswahl dieser Liganden aufgezeigt werden.

Die homogenen Reaktionsmischungen werden ähnlich der Methode 1 des Kapitels 3.3.3 allerdings mit Hilfe von Nitromethan erzeugt. Hierbei wird bei den Versuchen 4 und 5 im Vergleich zu den anderen Systemen der Tabelle 25 die doppelte Menge Ligand verwendet, da die Eintragungen dieser Versuche ein Übertrag aus Tabelle 21 des Kapitels 3.5.3 sind.

In der Tabelle 25 sind die Ergebnisse der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Verwendung von Liganden mit ionischen Resten aufgeführt.

Tabelle 25: Liganden mit ionischen Resten.

Nr.	Ligand	TOF ^{a)} / mol/mol h
1 ^{b)}	NaTPPMS	42
2 ^{b)}		51
3 ^{b,d)}		109
4 ^{c,d)}		69
5 ^{c,d)}		27 161

a) TOF der ersten Stunde bezogen auf MA,

b) 5 Äquivalente Ligand zum Katalysator,

c) 10 Äquivalente Ligand zum Katalysator,

d) *In situ* Protonierung der Ammoniumgruppe.System 1 bis 3: 50 mmol MA, 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,1 mmol Ligand, 0,22 mmol [Et₂OH][BF₄], 50 mass.-% CH₃NO₂; 1 h, 80 °C.System 4 und 5: 50 mmol MA, 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,2 mmol Ligand, 0,52 mmol [Et₂OH][BF₄], 50 mass.-% CH₃NO₂; 1 h, 80 °C.

Bei dem Versuch 1 mit NaTPPMS wird die geringste Aktivität aller Systeme der Tabelle 25 mit einer TOF = 42 h⁻¹ erhalten. Dies ist vermutlich auf die koordinativen Eigenschaften der Sulfonatgruppe des Liganden gegenüber dem Katalysator zurückzuführen, weshalb in den weiteren Versuchen kationische Gruppen verwendet werden.

Der Versuch 2 weist ebenfalls eine geringe Aktivität mit einer TOF = 51 h⁻¹ auf. Dies könnte die Folge der geringen Basizität des Liganden sein, die durch die zwei Guanidiniumreste hervorgerufen wird. Daher wird in dem nächsten Versuch ein Ligand mit nur einem kationischen Substituenten an den Arylresten des Phosphins verwendet.

Der Versuch 3 weist die höchste Aktivität der Systeme mit Triarylphosphinen mit einer TOF = 109 h⁻¹ auf. Aus diesem Grund werden seine Immobilisierungseigenschaften im nächsten Kapitel vorgestellt.

Der elektronenziehende Einfluß der kationischen Gruppen im Liganden auf den Phosphor kann durch die Verwendung von Alkylbrücken als *spacer* minimiert werden. Dies wird im

Versuch 4 der Tabelle 25 ausgenutzt. Es wird eine $\text{TOF} = 69 \text{ h}^{-1}$ erhalten, die aufgrund der Verdopplung der Ligandkonzentration im Vergleich zu dem Versuch 3 gering ausfällt.

Im Kapitel 3.3.5 wird beschrieben, daß die Aktivität der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester mit zunehmender Basizität der Phosphinliganden größer wird. Aus diesem Grund wird im Versuch 5 der Tabelle 25 das 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan **27** als Ligand verwendet. Trotz der Verdopplung der Ligandkonzentration im Vergleich zu den Versuchen 1 bis 3 wird die höchste Aktivität mit einer $\text{TOF} = 161 \text{ h}^{-1}$ erhalten. Zusätzlich weist das katalytische System eine hervorragende Stabilität auf, was wie im Kapitel 3.5.4 beschrieben ist an der Möglichkeit zu Ausbildung von Chelatkomplexen des Katalysators mit dem $\text{P}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden liegt. Aufgrund der hohen Aktivität und Stabilität des Katalysators bei der Verwendung des Liganden **27** werden seine Immobilisierungseigenschaften im nächsten Kapitel vorgestellt.

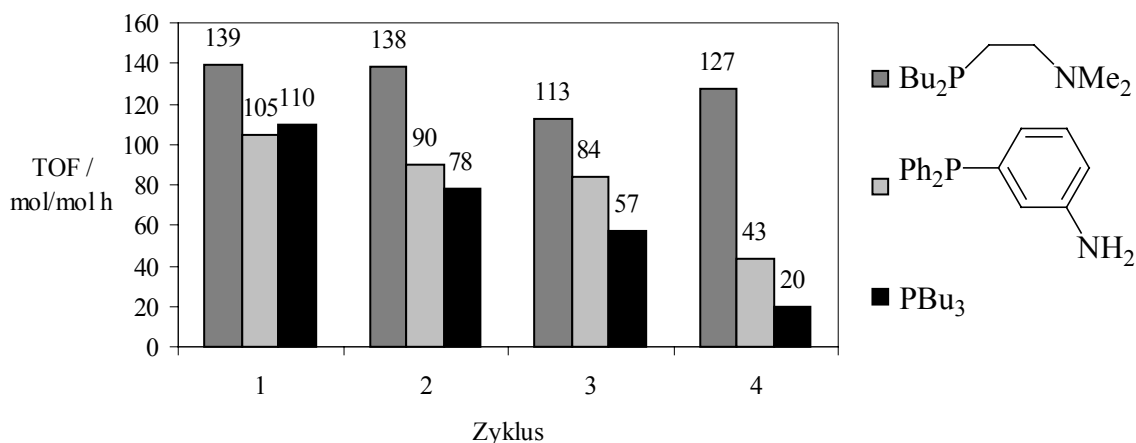
3.6.3 Zweiphasenkatalyse mit Phosphorammoniumverbindungen

In diesem Kapitel werden die Aktivitäten der Acrylatdimerisierung der zweiphasigen Systeme mit dem 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan- und dem Diphenyl-*meta*-anilinphosphinliganden unter mehrfacher Verwendung der Katalysatorphase vorgestellt, und mit dem im Kapitel 3.6.1 erwähnten System mit Tributylphosphin verglichen. Entsprechend werden die Reaktionsmischungen wie in Kapitel 3.6.1 erzeugt.

Abbildung 31 zeigt die Aktivitäten der zwei Systeme mit den Phosphorammonium-Liganden im Vergleich zu dem Versuch mit Tributylphosphin, bei dem wie in Kapitel 3.6.1 erwähnt wird die Aktivität des Systems mit jedem Zyklus abnimmt, da der Katalysator teilweise in die organische Phase übergeht.

Das Auswaschen des Katalysators wird durch die Verwendung des Diphenyl-*meta*-anilinphosphinliganden verhindert. Aus diesem Grund ist die organische Phase im Gegensatz zu dem Versuch mit dem unfunktionalisierten Tributylphosphin farblos. Die Abnahme der Aktivität mit jedem Zyklus ist hauptsächlich auf die Zersetzung des Katalysators zurückzuführen, was an der zunehmenden Menge an schwarzem Palladium erkennbar ist. Die geringe Stabilität des Katalysators wird unter anderem durch die nur halb so große Konzentration des Liganden im Vergleich zu dem Versuch mit Tributylphosphin hervorgerufen.

Außerdem stabilisieren Arylphosphine den Palladiumkatalysator bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester schlechter als ihre Alkylanaloge, was in Kapitel 3.3.5 beschrieben ist.



System mit 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan **27**: 0,02 mmol Pd(acac)₂, 4,3 mg [BMIM][BF₄], 0,2 mmol Ligand, 0,4 mmol [Et₂OH][BF₄]; 1 h, 80 °C.

System mit 1-Diphenylphosphino-3-(dimethylamino)benzol: 0,02 mmol Pd(acac)₂, 4,3 mg [BMIM][BF₄], 0,1 mmol Ligand als Ammoniumtetrafluoroboratsalz, 0,1 mmol [Et₂OH][BF₄]; 1 h, 80 °C.

System mit Tributylphosphin: 0,02 mmol Pd(acac)₂, 4,3 mg [BMIM][BF₄], 0,2 mmol Ligand als Hydrophosphoniumtetrafluoroboratsalz, 0,4 mmol [Et₂OH][BF₄]; 1 h, 80 °C.

Zyklus: 50 mmol MA, 0,12 mmol [Et₂OH][BF₄], 20 ml Toluol.

Abbildung 31: Rezyklisierung des Katalysators mit Phosphorammonium-Liganden.

Auch im Fall des 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethans **27** wird der Katalysator sehr gut in der ionischen Flüssigkeit immobilisiert. Zusätzlich weist dieser eine hervorragende Stabilität auf. Folglich kann das System viermal ohne wesentlichen Verlust an Aktivität wiederverwendet werden. Für die geringfügige Abnahme der Aktivität über die Zyklen ist höchstwahrscheinlich die Anreicherung des Produkts in der Katalysatorphase verantwortlich, was zu einer Zunahme der Produktinhibition führt. Die Unregelmäßigkeiten bei dem Verlauf der Aktivitäten ist auf die Schwierigkeiten bei der Abtrennung der Produktphase zurückzuführen. Verläuft dies unvollständig, so wird eine kleinere Aktivität vorgetäuscht. Die errechnete TOF des nächsten Zyklus kann davon profitieren, wenn eine vollständigere Abtrennung gelingt.

Die Durchführung der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester im zweiphasigen System [BMIM][BF₄] / Toluol führt unter Verwendung des 1-Dibutyl-2-(dimethylamino)ethanliganden **27** bei hoher Aktivität der Reaktion zu einer hervorragenden Stabilität und Immobilisierung des Palladiumkatalysators. Aufgrund dieser positiven Eigenschaften kann

dieses Katalysatorsystem im nächsten Kapitel in einen kontinuierlichen Reaktionsmodus überführt werden.

3.6.4 Kontinuierliche Reaktionsführung

Durch die Entwicklung des zweiphasigen Reaktionssystems zur Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten und P^N-Liganden wird die kontinuierliche Reaktionsführung möglich.

Eine einfache technische Realisierung der kontinuierlichen, zweiphasigen Reaktionsführung kann mit Hilfe eines Strömungsrohrs erreicht werden. Dieses Konzept wird bei der im nächsten Kapitel erläuterten kontinuierlichen Anlage verfolgt.

3.6.4.1 Kontinuierliche Anlage

Wie schon bei der diskontinuierlichen Zweiphasenreaktion bildet die ionische Flüssigkeit die Katalysatorphase, die in diesem Versuchsaufbau nicht bewegt wird. Die organische Phase besteht aus Toluol und Substrat bzw. Produkt und ist hier mobil.

Wie in Abbildung 32 dargestellt ist, wird ein Gemisch des Substrats mit dem organischen Lösungsmittel mit einer Pumpe in den unteren Teil des Reaktors eingebracht. Aufgrund des Dichteunterschieds steigt die organische Phase im Reaktor durch die Katalysatorphase auf und setzt sich oben ab. Auf dem Weg nach oben wird das Edukt an die Katalysatorphase abgegeben und das Produkt aufgenommen.

Mit Hilfe eines Überlaufs wird die organische Phase einem Probensammler zugeführt. Zur besseren Beherrschbarkeit des Produktstroms und um das Eindringen von Luft in den Innenraum zu vermeiden wird ein schwacher Argonüberdruck angelegt. Der Reaktor kann von außen mit einem Ölbad beheizt werden.

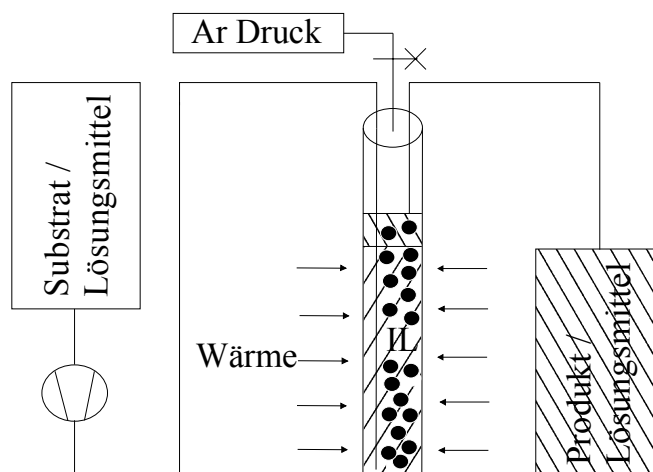


Abbildung 32: Kontinuierliche Anlage.

Der Innenraum des Reaktors ist mit Glaskugeln gefüllt an denen die mobile Phase dispergiert wird. Erst durch die Verwendung von Einbauten wird ein effektiver Stoffaustausch zwischen der Toluol- und der Katalysatorphase ermöglicht. Zusätzlich bildet sich erst mit Hilfe der Kugeln eine scharfe Phasengrenze im oberen Teil des Reaktors, so daß mit dem Produktstrom keine Katalysatorphase mitgerissen wird. Die einfachere Abtrennung der Produkt- von der Katalysatorphase im Strömungsrohr ist ein Vorteil gegenüber der Verwendung eines Rührkessels.

3.6.4.2 Verweilzeitverhalten

Zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des Reaktors wird eine Stoßmarkierung des Produkts im Strom der organischen Phase gesetzt. Das nach der Markierung weiterhin in den Reaktor eingebrachte Gemisch aus Toluol und Substrat verdrängt die Markierungssubstanz aus dem Reaktor. Abbildung 33 zeigt den Anteil der Markierungssubstanz der pro Zeit den Reaktor verläßt und die zugehörige Summenkurve. Bei einem Volumenstrom von $3,3 \text{ ml h}^{-1}$ befinden sich nach vier Stunden ca. 90 % der Markierungssubstanz im Probensammler. Die mittlere Verweilzeit ist die Summe über alle Produkte, die aus den Häufigkeiten multipliziert mit den entsprechenden Verweilzeiten bestehen, und ergibt sich zu $t_{\text{mittel}} = 2 \text{ h } 39 \text{ min}$.

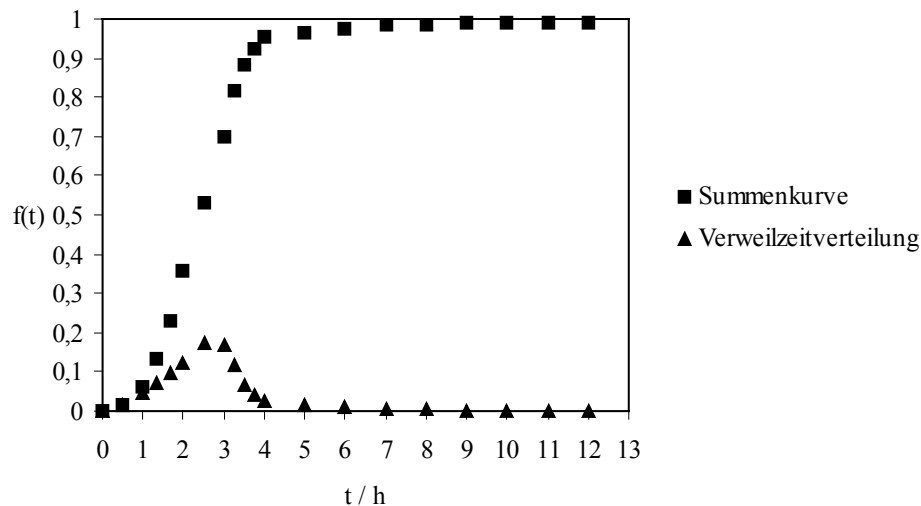


Abbildung 33: Verweilzeitverteilung und Summenkurve des Produkts.

Aufgrund der in Kapitel 3.3.7 beschriebenen Inhibierung des Katalysators durch das Produkt ist dessen Verweilzeitverhalten in der Katalysatorphase von besonderem Interesse. Da sich das Produkt in beiden Phasen des Reaktors löst, ist dessen Verweilzeitverhalten im ganzen System die Summe aus dessen Verweilzeitverhalten in jeder einzelnen Phase. Die Verweilzeit des Produkts in der organischen Phase ist wesentlich kleiner als die in der Katalysatorphase. Dies ergibt sich aus dem geringen Volumen der organischen Phase und aus der Tatsache, daß sie durch den Reaktor gepumpt wird. Hieraus folgt, daß der rechte Teil der Verweilzeitverteilungskurve das Auswaschen des Produkts aus der Katalysatorphase beschreibt. Letzteres führt zu einer breiten Verweilzeitverteilung des Produkts im Reaktor.

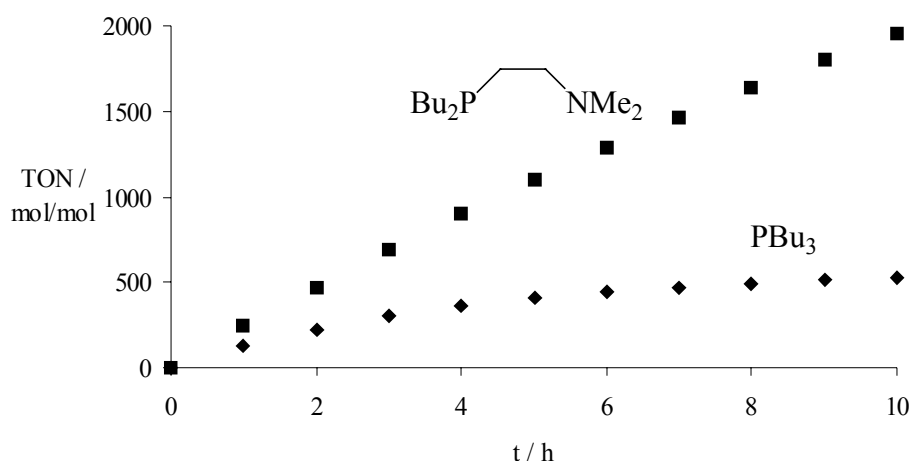
Das Verweilzeitverhalten des Produkts in der immobilen Katalysatorphase des zweiphasig, kontinuierlich betriebenen Stöhmungsrohrs ähnelt dem Verweilzeitverhalten eines einphasig, kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors. Dies entspricht einer hohen Rückvermischung im Reaktor, welche aufgrund der Produktinhibierung unerwünscht ist, sich aber bei einem Zweiphasenreaktor nicht vermeiden läßt.

3.6.4.3 Reaktion in der kontinuierlichen Anlage

In diesem Kapitel wird die Aktivität der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester bei kontinuierlicher, zweiphasiger Reaktionsführung vorgestellt.

Die Katalysatorphase wird wie bei den anderen zweiphasigen Versuchen dieses Kapitels erzeugt. Diese homogene Mischung wird zusammen mit den Glaskugeln in den Reaktor gegeben und auf Reaktionstemperatur gebracht. Über die Reaktionszeit wird ein Gemisch aus Toluol, Substrat und Tetrafluorborsäure in den Reaktor gepumpt.

In der Abbildung 34 sind die Aktivitäten der katalytischen Systeme mit Tributylphosphin und mit 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan **27** für die Dimerisierungsreaktion in der kontinuierlichen Anlage über zehn Stunden dargestellt. Ersteres weist zu jeder Zeit eine viel geringere TON auf. Der Hauptgrund hierfür ist das Auswaschen des Katalysators aus dem ionischen Medium in die organische Phase. Zusätzlich wird die Zersetzung des Katalysators zu schwarzem Palladium beobachtet. Im aciden Medium wird die Phosphoramminverbindung **27** protoniert. Der Ammoniumphosphin-Ligand verhindert wie im Falle der zweiphasigen *batch*-Versuche das „*leaching*“ des Katalysators und führt weiterhin zu einer sehr guten Stabilität des Katalysators.



Katalysatorphase: 0,02 mmol Pd(acac)₂, 0,2 mmol Ligand, 3 ml [BMIM][BF₄],
 [Et₂OH][BF₄]: 0,52 mmol (**27**), 0,32 mmol (PBu₃).
 Substratstrom: 40 ml MA, 60 ml Toluol, 4 ml Bu₂O, 2,4 ml [Et₂OH][BF₄].
 Bedingungen: Volumenstrom = 3,3 ml/h, 10 h, 80 °C.

Abbildung 34: Kontinuierliche Reaktionsführung mit 1-Dimethylamino-2-(dibutylphosphino)-ethan **27** und Tributylphosphin.

Abbildung 35 zeigt die Aktivitäten des katalytischen Systems mit 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan **27** bei kontinuierlicher Reaktionsführung verglichen mit dem einphasigen *batch*-Versuch aus Kapitel 3.4.3. Im ersten Fall wird höchstwahrscheinlich aufgrund der ständigen Extraktion des Produkts aus der Katalysatorphase eine höhere Aktivität erreicht. Anfänglich ist diese fast doppelt so hoch. Das Problem der Produktinhibierung kann also bei

kontinuierlicher Reaktionsführung zumindest teilweise überwunden werden. Nach 43 Stunden kommt die Aktivität des Katalysators zum Erliegen und es wird eine gesamte $\text{TON} = 3789$ erhalten. Diesen Wert erreicht die *batch*-Reaktion erst nach ca. 100 Stunden. Die durchschnittliche TOF über 43 Stunden beträgt 88 h^{-1} , was bei vergleichbaren Umsätzen die höchste Aktivität in dieser Arbeit darstellt.

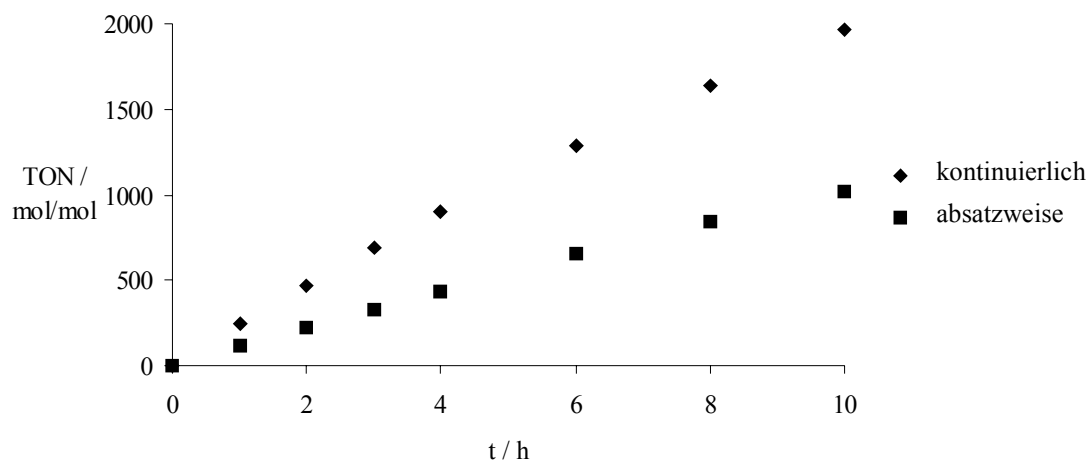


Abbildung 35: Kontinuierliche und absatzweise betriebene Reaktionsführung.

Bei der kontinuierlichen Reaktionsführung ist die Deaktivierung des Katalysators teilweise auf dessen Zersetzung zu schwarzem Palladium zurückzuführen. Da diese Reaktion aber nur geringfügig abläuft, müssen andere katalytisch inaktive Palladiumverbindungen gebildet werden, die z. B. durch Reaktion des Katalysators mit der Schmelze erzeugt werden könnten. So könnten durch oxidative Addition des Imidazoliumkations an das Palladium Carbenkomplexe gebildet werden, deren Inaktivität bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester in Kapitel 3.4.2 erwähnt ist. Weiterhin könnten Spuren von Wasser das Tetrafluoroboratanion zersetzen. Als Folge könnten Palladiumfluoridverbindungen entstehen, deren katalytische Aktivität bei der Dimerisierung allerdings noch nicht getestet sind.

3.6.5 Zusammenfassung des Kapitels 3.6

Mit Hilfe des System $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ / Toluol kann die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester in einen zweiphasigen Reaktionsmodus überführt werden. Bei der Verwendung unfunktionalisierter Phosphinliganden wie Tributylphosphin löst sich der Katalysator nicht nur im ionischen Medium sondern auch in der organischen Phase. Dies führt bei mehrfacher Wiederverwendung der Katalysatorphase zum Verlust des Katalysators und

somit zu einer Abnahme der Aktivität bei jedem Zyklus. Ammoniumphosphinliganden bilden sich in saurem Medium *in situ* aus den entsprechenden Phosphoramminverbindungen, und verhindern das Auswaschen des Katalysators aus der ionischen Flüssigkeit. Die Verwendung des 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethans **27** führt bei hoher Aktivität und hervorragender Stabilität des Katalysators zu seiner effektiven Immobilisierung.

Aufgrund der Entwicklung des zweiphasigen Systems kann die Dimerisierung in einen kontinuierlichen Reaktionsmodus überführt werden. Eine einfache technische Verwirklichung stellt das Strömungsrohr dar, bei dem eine Lösung, bestehend aus Substrats und Toluol, durch die immobile, ionische Katalysatorphase gepumpt wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Dimerisierung wird bei kontinuierlicher Reaktionsführung im Vergleich zur einphasigen *batch*-Reaktion verdoppelt und es wird eine durchschnittliche TOF von 88 h^{-1} über 43 Stunden erhalten, was bei vergleichbaren Umsätzen die höchste Aktivität in dieser Arbeit darstellt. Grund hierfür ist höchstwahrscheinlich die Minimierung der Inhibierung des Katalysators durch das Produkt, in dem dieses während der Reaktion ständig aus der Katalysatorphase extrahiert wird. Dieser Effekt könnte durch einen Reaktor mit weniger Rückvermischung noch verstärkt werden.

3.7 Dimerisierung und Codimerisierung weiterer Olefine

In diesem Kapitel wird die Aktivität des katalytischen Systems basieren auf Palladiumacetylaceton und Tributylphosphin bei der Verwendung anderer Olefine als dem Acrylsäuremethylester vorgestellt. Hintergrund dieses Vorgehens ist die Ermittlung der Verwendungsbreite des in dieser Arbeit entwickelten, zweiphasigen, kontinuierlichen Reaktionssystems.

Die Tabelle 26 zeigt verschiedene Substrate, die auf ihre Reaktivität bei der Dimerisierung bzw. der Codimerisierung mit Acrylsäuremethylester überprüft werden. Hierbei werden die homogenen Reaktionsmischungen gemäß der Methode 1 des Kapitels 3.3.3 erzeugt.

Tabelle 26: Dimerisierung und Codimerisierung.

Nr.	Substrat	TOF ^{a)} / mol/mol h	TON ^{b)} /mol/mol	Bemerkung
1	Styrol	1344	–	Verbindung 37
2	Styrol/MA	218 (107 ^{c)})	1153 (366 ^{c)} , 8 ^{d)})	Verbindung 38
3	MA	58	229	Selektivität (1) = 93,3 %
4	EA	1	65	Selektivität (39) = 93,8 %
5	MMA/MA	0	(86 ^{d)})	
6	MC/MA	0	0	
7	AN/MA	0	0	
8	VA/MA	0	(4 ^{d)})	

a) TOF der ersten Stunde bezogen auf das Substrat,

b) TON über 24 h bezogen auf das Substrat,

c) Dimer **37** des Styrols,

d) Lineare Dimer des Acrylsäuremethylesters.

System: 50 mmol Substrat (1:1-Mischung bei 2 Substraten), 0,02 mmol Pd(acac)₂,
0,32 mmol HBF₄, 0,2 mmol Ligand, 80 °C.

Die Dimerisierung von Styrol im Versuch 1 der Tabelle 26 weist eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit mit einer TOF = 1344 h⁻¹ auf. Im Gegensatz zu den anderen in Tabelle 21 aufgeführten Olefinen besitzt diese Verbindung keine Funktionalität, die als σ -Donator den kationischen Katalysator binden und somit deaktivieren kann. Als Hauptprodukt wird das in Abbildung 36 aufgeführte verzweigte Dimer **37** gebildet, welches NMR-spektroskopisch bestimmt wird.

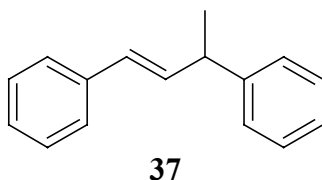


Abbildung 36: Verzweigtes Dimer **37** des Styrols.

Die Codimerisierung von Styrol und Acrylsäuremethylester (MA) weist auch eine hohe Aktivität auf (Nr. 2, Tab. 26). Hierbei wird das in Abbildung 37 aufgeführte Codimer **38**, welches NMR-spektroskopisch bestimmt wird, doppelt so schnell wie das Dimer **37** des Styrols gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit zum Δ^2 -DHM **1** fällt sehr gering aus.

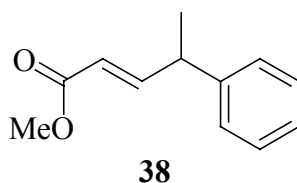


Abbildung 37: Codimer **38** von Styrol und Acrylsäuremethylester.

Setzt man einen Metallhydrid-Mechanismus für die Kupplungsreaktionen voraus, so muß aufgrund der Lage der Doppelbindung die Bildung des Produkt **38** über eine Erstinserion des Styrols und eine Zweitinsertion des Acrylats verlaufen. Die Produktverteilung belegt, daß die Zweitinsertion des Acrylats auf diesem Reaktionsweg doppelt so schnell wie die des Styrols ist. Zusätzlich ist jegliche Zweitinsertion nach erfolgter Erstinserion des Acrylats stark behindert.

Die Selektivität zum Codimer **38** könnte durch ein größeres Verhältnis von Acrylat zu Styrol verbessert werden. Bei einer zweiphasigen Reaktionsführung mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten könnte sich dieses veränderte Verhältnis automatisch aufgrund der geringeren Löslichkeit des Styrols im Vergleich zum Acrylat in der ionischen Katalysatorphase einstellen.

Ein Vergleich der Versuche 3 und 4 zeigt, daß die Dimerisierung von Acrylsäureethylester (EA) wesentlich langsamer als die des analogen Methylesters (MA) verläuft. Das könnte die Folge des größeren sterischen Anspruchs des Ethylesters im Vergleich zu dem Methylester sein. Hauptprodukt der Reaktion ist die in Abbildung 38 dargestellte Verbindung **39**. Diese

wird in 93,8 %-iger Selektivität gebildet und NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Dimerisierung des Acrylsäureethylesters verläuft somit etwas selektiver als die Reaktion des entsprechenden Methylesters.

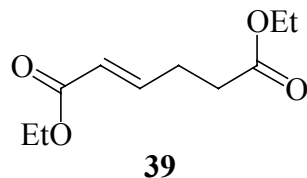


Abbildung 38: Dimer **39** des Acrylsäureethylesters.

Bei den Versuchen 5 bis 8 der Tabelle 26 werden keine Codimere des Acrylsäuremethylesters (MA) mit Methacrylsäuremethylester (MMA), Crotonsäuremethylester (MC), Acrylnitril (AN) und Vinylacetat (VA) gebildet. Zusätzlich wird die Dimerisierung des Acrylsäuremethylesters stark behindert, so daß diese Reaktion nur bei den Versuchen 5 und 8 auftritt.

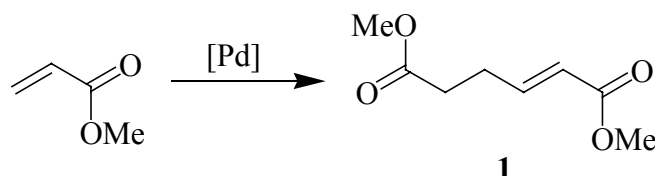
Im Falle der methylsubstituierten Acrylate in den Versuchen 5 und 6 der Tabelle 26 könnte die Codimerisierung aufgrund der sterischen Hinderung der Methylgruppe in den Substraten ausbleiben. Die stark unterschiedliche Aktivität der beiden Systeme bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylesters weist auf verschiedene Reaktivitäten des Katalysators mit den Monomeren hin. Die Vermutung wird durch unterschiedliche Färbungen der beiden Reaktionsmischungen unterstützt, so ist der Ansatz im Fall des Methacrylats rot und im Fall des Crotonats blaß gelb. Die ausbleibende katalytische Aktivität des Systems 7 der Tabelle 26 mit Acrylnitril könnte auf die guten Koordinationseigenschaften der Nitrilgruppe zurückzuführen sein, wodurch die für die Codimerisierung bzw. die Dimerisierung benötigten Koordinationsstellen besetzt werden. Auch die geringe Aktivität des Versuches 8 mit Vinylacetat könnte auf eine zu starke Koordinierung des Katalysators durch das Substrat zurückzuführen sein.

Zusammenfassend muß festgehalten werden, daß sich die katalytische Aktivität des Systems mit Palladiumacetylacetonat und Tributylphosphin auf Dimerisierungen und Codimerisierungen des Styrol, des Acrylsäuremethyl- und -ethylesters beschränkt. Die Aktivität der Codimerisierungen von Styrol mit Acrylsäuremethylesters ist hoch und ihre Selektivität zum Codimer könnte bei einer zweiphasigen Reaktionsführung mit ionischen Flüssigkeiten noch gesteigert werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt Beiträge zur Übergangsmetall-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester. Es wird die Optimierung der Reaktion durch die Verwendung von Präkatalysatoren verschiedener Metalle angestrebt, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Palladium-basierenden Systeme gelegt wird. Entsprechend wird der Einfluß ein- und zweizähliger Liganden und die Auswirkungen von Zusätzen ionischer Flüssigkeiten auf die Palladium-katalysierte Reaktion untersucht. Für letztere Reaktion wird gemäß einem weiteren Ziel dieser Arbeit eine kontinuierliche, zweiphasige Reaktionsführung entwickelt.

Die von *Brookhart* verwendeten, teuren Rhodiumsysteme zur Dimerisierung von Acrylsäuremethylester lassen sich nicht durch die in dieser Arbeit verwendeten preiswerteren Rhodium-basierenden Systeme ersetzen. Die neuen Katalysatoren bestehend aus Zirkon-, Chrom-, Molybdän-, Wolfram- und Eisenverbindungen zeigen nur geringe Aktivitäten. Daher werden in dieser Arbeit die Palladium-basierenden *Tkatchenko*-Systeme hinsichtlich der Aktivität und der Stabilität des Katalysators und der Selektivität der Reaktion weiterentwickelt.



Aktivität	Stabilität	Selektivität
$\text{PBu}_3 > \text{PEt}_3 > \text{PPh}_3$ $[\text{BMIM}][\text{BF}_4] > \text{reines MA}$ kontinuierlich > <i>batch</i>	$\text{P}^{\wedge}\text{N-Ligand} > \text{PR}_3$ $\ll \text{P}^{\wedge}\text{S-}, \text{P}^{\wedge}\text{As-}, \text{P}^{\wedge}\text{P-Liganden}$	$\text{PEt}_3 > \text{PBu}_3 > \text{PPh}_3 \geq \text{P}(i\text{-Pr})_3$ $\text{S}^{\wedge}\text{N-} > \text{P}^{\wedge}\text{N-Ligand} > \text{PEt}_3$
max. TOF (43 h) = 88 h^{-1}	max. TON (176 h) = 4768	max. Lin. = 99,5 %

Zur Unterdrückung der unerwünschten Phosphin-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester zum Dimethyl-2-methylglutarat **7**, die auch ohne eine Metallkomponente abläuft, werden die Phosphinliganden der *Tkatchenko*-Systeme in Form ihrer Hydrophosphoniumsalze eingesetzt. Allerdings gehen diese mit Acrylsäuremethylester eine Michael-artige Additionsreaktion ein. Sie verläuft näherungsweise nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Deprotonierung der Phosphoniumverbindung bildet die einleitende Elementarreaktion und stellt gleichzeitig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Daher wird die

Additionsreaktion schon im schwach aciden Medium gänzlich unterdrücken. Der Erhalt des Liganden bei der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester ist eine Voraussetzung für stabile Palladiumkatalysatoren. Aus diesem Grund muß die Michael-artige Addition durch die Zugabe von Säure zur Reaktionsmischung der Katalyse vermieden werden.

Die Aktivität der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester steigt mit der Basizität der verwendeten Phosphine. Die Selektivität der Reaktion gemessen an der Linearität der Dimere nimmt mit geringerem sterischen Anspruch des Liganden zu.

Dimerisierungsaktive Systeme mit einzähnigen Phosphinliganden führen stets zu einer frühzeitigen Zersetzung des Katalysators. Die Verwendung des zweizähnigen 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan-Liganden **27** führt unter Erhalt der Aktivität zu einer höheren Stabilität, wobei in einer *batch*-Reaktion die höchste TON in dieser Arbeit von 4768 erhalten wird. Zusätzlich wird eine höhere Linearität der Acrylatdimere im Vergleich zu den Systemen mit einzähnigen Phosphinen erhalten. Im aciden Medium entwickelt der Ligand hemilabiles Verhalten. Diese Eigenschaft ist eine Voraussetzung für katalytisch aktive Systeme unter Verwendung von Chelatliganden; dem entsprechend deaktivieren die in dieser Arbeit verwendeten P[^]P-, P[^]As- und P[^]S-Chelatliganden den Katalysator.

Zusätze organischer Salze mit schwach koordinierenden Kationen und Anionen wie [MePBU₃][BF₄], [4-MBP][BF₄] und [BMIM][BF₄] beschleunigen die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Acrylsäuremethylester. Der Zusatz von 50 Mass.-% [BMIM][BF₄] zur Reaktionsmischung führt zu einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit verglichen mit der Umsetzung in reinem Acrylat.

Die zweiphasige Reaktionsführung wird durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Katalysatorphase möglich. Um das Auswaschen des Katalysators in die organische Phase zu verhindern müssen Liganden mit polaren Gruppen verwendet werden. In acidem Medium liegt das 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan **27** als Ammoniumphosphin vor. Bei der Verwendung letzterer Verbindung als Ligand kann in einer Reihe von zweiphasigen *batch*-Versuchen der Katalysator fünfmal ohne merklichen Verlust an Aktivität rezykliert werden.

Die Zweiphasenkatalyse kann mit Hilfe von [BMIM][BF₄] auch erfolgreich kontinuierlich durchgeführt werden, wenn 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan **27** als Ligand verwendet wird. Durch die ständige Abtrennung des Produkts aus der Katalysatorphase wird das Problem der Produktinhibierung minimiert. Dies führt im Vergleich zu den einphasigen *batch*-Versuchen in ionischem Medium zu einer weiteren Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit, so daß bei vergleichbaren Umsätzen die höchste Aktivität in dieser Arbeit mit einer TOF = 88 h⁻¹ über 43 Stunden erhalten wird.

Die Palladium-katalysierte Dimerisierung führt unter Verwendung von Phosphinliganden stets auch zu dem unerwünschten Dimethyl-2-methylenglutarat **7**. Die Phosphin-freien katalytischen Systeme mit Schwefelamin-Liganden erzeugen größere Linearitäten, so daß mit dem 1-Dimethylamino-2-(ethylmerkpto)ethan **30** eine 99,5 %ige Linearität der Produkte erreicht wird.

Weitere Vorteile des Ersatzes von Phosphor durch Schwefel sind die leichtere Zugänglichkeit und die höhere Redoxstabilität der Verbindungen. Hieraus ergibt sich die Chance, das bei vielen Palladium-katalysierten Reaktionen auftretende Problem der Katalysatorzersetzung zu elementarem Palladium durch eine interne Reoxidation zu lösen ohne auf eine Steuerung durch Liganden verzichten zu müssen. Als oxidierendes Agens kann Luftsauerstoff dienen. Bei kontinuierlicher, zweiphasiger Reaktionsführung könnten mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten Redoxkatalysatoren wie Kupfer(II)-Salze ebenfalls in der Katalysatorphase immobilisiert werden. Die Weiterentwicklung des Konzepts der Schwefel-Liganden könnte zu noch robusteren Systemen wie Thiazolinium-Verbindungen führen, wobei diese sowohl ionische Flüssigkeiten darstellen als auch die Funktion von Liganden übernehmen könnten.

Das in dieser Arbeit entwickelte Konzept einer Palladium-katalysierten, kontinuierlichen Zweiphasenreaktion mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten bildet nicht nur die Grundlage zur technischen Anwendung der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester sondern könnte auch auf eine Vielzahl technisch interessanter Dimerisierungen und Codimerisierungen übertragen werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionsschritte wurden standardmäßig in einer Inertgasatmosphäre aus Argon durchgeführt. Das Argon wurde bei 120 °C mit dem BASF-Katalysator R-3-11 von Sauerstoffspuren befreit und über einem 4 Å Molsieb und Sicapent getrocknet.

Als Glasgeräte dienten Schlenkgefäße, die vor dem Benutzen ausgeheizt, abwechselnd je dreimal evakuiert und mit Argon begast wurden.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach laborüblichen Methoden absolutiert und im Argonstrom destilliert^[82]. Die Zugabe der Lösungsmittel erfolgte über handelsübliche PE-Einwegspritzen mit Teflonkanüle. Feste Substanzen wurden im Argongegenstrom eingefüllt bzw. entnommen. Arbeitsoperationen, die nicht im Argongegenstrom durchgeführt werden konnten, wurden in der glove-box MB 150 B-G der Firma Braun unter Argon durchgeführt.

Das Umfüllen der ionischen Flüssigkeiten erfolgte über Kunststoffeinwegspritzen mit Teflon- oder Stahlkanülen.

5.2 Analytik

5.2.1 GC-Analytik

Geräte:	Siemens Sichromat 3
Säule:	50 m Pona HP-FS
Temperaturprogramm:	30-230 °C; 5 min isotherm, dann 8 °C / min
Verdampfertemperatur:	250 °C
Trägergas:	Helium
Trägergasvordruck:	1,5 bar

Probenmenge:	1,0 µl
Detektor:	Flammenionisationsdetektor
Integrator:	Hewlett Packard 3359 LAS-System

5.2.2 GC-MS-Analytik

GC-Teil

Geräte:	Varian 3700
Säule:	50 m Pona HP-FS
Temperaturprogramm:	30-230 °C; 15 min isotherm, dann 25 °C / min
Verdampfertemperatur:	300 °C
Trägergas:	Helium
Trägergasvordruck:	1,5 bar
Probenmenge:	1,0 µl
Detektor:	Flammenionisationsdetektor

MS-Teil

Gerät:	Varian MAT 112 S
Temperatur (QI):	210 °C
Druck:	2 Torr
Ionenstrom:	0,7 mA
Ionenenergie:	70 eV
Datensystem:	Varian MAT SS 200

Die Angaben der Massen der Fragmentation (m / z) erfolgt als dimensionslose Zahl, deren Intensität prozentual zum Basispeak ist. Es werden nur Signale hoher Intensität (> 5 %) oder besonders charakteristische Signale aufgeführt.

5.2.3 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DPX-300 FT-Spektrometer gemessen (^1H 300 MHz; ^{13}C 75 MHz; ^{31}P 121 MHz; ^{19}F 282 MHz).

^1H -NMR-Spektroskopie:

Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen Tetramethylsilan als internem bzw. als externem Standard mit dem jeweiligen Lösungsmittel als internem angegeben^[83]. Die Angabe der Kopplungskonstante lautet: $[J] = \text{Hz}$. Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen benutzt:

s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breites Signal.

Die Zuordnung der zum entsprechenden Signal gehörenden Protonen erfolgt bezüglich der vorangestellten durchnummerierten Skizze. Aufgelöste Kopplungsmuster sind durch direkt aufeinanderfolgende Abkürzungen beschrieben, z.B. dd = Duplett von Duplett; 2d bedeutet hingegen zwei verschiedene Dupletts.

¹³C-NMR-Spektroskopie:

Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen Tetramethylsilan als internem bzw. als externem Standard mit dem jeweiligen Lösungsmittel als internem angegeben^[83]. Es wurden nur Protonen-entkoppelte Spektren aufgenommen. Die Kopplungen mit anderen Kernen sind mit angegeben. Die Signalmultiplizität wird entsprechend dem ¹H-NMR-Spektrum angegeben. Die Zuordnung der zum entsprechenden Signal gehörenden Kohlenstoffatome erfolgt bezüglich der vorangestellten durchnummerierten Skizze.

³¹P-NMR-Spektroskopie:

Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen 85 %ige Phosphorsäure als externem Standard mit dem jeweiligen Lösungsmittel als internem angegeben^[83]. Die Spektren sind Protonen-entkoppelt.

¹⁹F-NMR-Spektroskopie:

Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen Trifluorchlormethan als externem Standard mit dem jeweiligen Lösungsmittel als internem angegeben^[83]. Die Spektren sind Protonen-entkoppelt.

Schmelzpunktbestimmung:

Die Schmelzpunkte wurden ausschließlich an kristallinen Feststoffen gemessen. Luftempfindliche Substanzen wurden in der glove-box in das Schmelzpunktbestimmungsröhrchen eingebracht. Die Proben wurden sofort nach dem Ausschleusen durch Zuschmelzen der Kapillaren vor Feuchtigkeit geschützt und direkt vermessen. Die Messung erfolgte im

Schmelzpunktbestimmungsgerät SMP-20 der Firma Büchi. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit Quecksilberthermometern ermittelt und sind unkorrigiert.

5.3 Bereitstellung von Lösungsmitteln

Acetonitril	2 h refluxieren über Calciumhydrid und Destillation unter Argon
Diethylether	4 h refluxieren über Natriumsand / Benzophenon und Destillation unter Argon
Dichlormethan	2 h refluxieren von vorgereinigtem Dichlormethan über Calciumhydrid und Destillation unter Argon
Methanol	3 h refluxieren über Magnesium / Magnesiummethanolat und Destillation unter Argon
Nitromethan	2 h refluxieren über Calciumhydrid und Destillation unter Argon
Pentan	2 h refluxieren über Calciumhydrid und Destillation unter Argon

5.4 Einzelbeschreibung der Versuche und analytische Daten

5.4.1 NMR-Untersuchungen zur Michael-artigen Reaktion

5.4.1.1 Variation der Hydrophosphoniumtertafluoroboratsalze

Unter einer Argonathmosphäre werden in ein Schlenkrohr 1,0 mmol Hydrophosphoniumtertafluoroboratsalz, 500 mg Acetonitril und 86,9 mg (1,0 mmol) Acrylsäuremethylester nacheinander eingewogen und sofort auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach dem Auftauen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird ein Teil der Lösung in ein auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes NMR-Rohr überführt. Die quantitative ^{31}P -NMR-Messung erfolgt bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.4.1.2 Reaktion unter Basekatalyse

Unter einer Argonathmosphäre werden in ein Schlenkrohr 290,1 mg (1,0 mmol) Tributylphosphoniumtertafluoroborat **8**, 86,9 mg (1,0 mmol) Acrylsäuremethylester und 4,8 mg (0,02 mmol) Tributylphosphin nacheinander eingewogen und sofort auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach

dem Auftauen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird ein Teil der Lösung in ein auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes NMR-Rohr überführt. Die quantitative ^{31}P -NMR-Messung erfolgt bei RT.

5.4.1.2 Reaktion unter Säurekatalyse

Unter einer Argonathmosphäre werden in ein Schlenkrohr 155,1 mg (0,53 mmol) Tributylphosphoniumtetrfluoroborat **8**, 4,5 g (52,3 mmol) Acrylsäuremethylester und 22,3 mg (0,16 mmol) $[\text{HOEt}_2][\text{BF}_4]$ nacheinander eingewogen und 24 h auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Anschließend erfolgt die quantitative ^{31}P -NMR-Messung.

5.4.1.4 Variation der Temperatur

Unter einer Argonathmosphäre werden in ein Schlenkrohr 290,1 mg (1,0 mmol) Tributylphosphoniumtetrfluoroborat **8** und 86,9 mg (1,0 mmol) Acrylsäuremethylester nacheinander eingewogen und sofort auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach dem Auftauen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird ein Teil der Lösung in ein auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes NMR-Rohr überführt. Die quantitative ^{31}P -NMR-Messung erfolgt bei der gewünschten Temperatur.

5.4.2 Synthesen der organischen Salze

5.4.2.1 Synthesen der Phosphoniumsalze

AAV-1: Hydrophosphoniumtetrfluoroborat

0,110 mol Phosphin werden in einem 250 ml Schlenkkolben in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst. Über ein Septum werden 13,7 ml (0,100 mol, ca. 54 %ige, $d = 1,19\text{ g/ml}$) etherische HBF_4 bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Der Ansatz wird 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird die ionische Phase mit 150 ml Et_2O überschichtet. Es wird auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Unter heftigem Rühren fällt das Hydrophosphoniumsalz als weißer flockiger Niederschlag aus. Nach dem Absetzen des Feststoffes wird die überstehende Lösung mit einer Kanüle unter Ar-Druck entfernt. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft. Das Rohprodukt wird sorgfältig zerkleinert und in eine Schutzgasfritte überführt. Es wird mit ca. 400 ml Pentan Phosphin-frei gewaschen. Die hygroskopischen Substanzen werden in der glove-box oder in Schlenkgefäßen mit Schliff gelagert.

AAV-2: Methylphosphoniumtetrafluoroborat

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 14,8 g (0,100 mol) nicht gealtertes Meerweins-Reagenz ($[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$) in 100 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Über ein Septum werden 0,110 mol Phosphin bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Der Ansatz wird 10 h bei RT gerührt. Anschließend wird auf die Hälfte des Volumens eingengt und die ionische Phase mit 150 ml Et_2O überschichtet. Es wird auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Unter heftigem Rühren fällt das Methylphosphoniumsalz als weißer flockiger Niederschlag aus. Nach dem Absetzen des Feststoffes wird die überstehende Lösung mit einer Kanüle unter Ar-Druck entfernt. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft. Das Rohprodukt wird sorgfältig zerkleinert und in eine Schutzgasfritte überführt. Es wird mit ca. 400 ml Et_2O oder Pentan Phosphin-frei gewaschen. Die Substanzen werden in Schlenkrohren mit Schraubverschluß gelagert.

AAV-3: Methylphosphoniumtrifluormethylsulfat

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 16,4 g (0,100 mol) Methyltriflat in 50ml CH_2Cl_2 gelöst. Über ein Septum werden 0,110 mol Phosphin bei RT zugetropft. Der Ansatz wird 5 h bei RT gerührt. Anschließend wird die ionische Phase mit 150 ml Et_2O überschichtet. Es wird auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Unter heftigem Rühren fällt das Methylphosphoniumsalz als weißer flockiger Niederschlag aus. Nach dem Absetzen des Feststoffes wird die überstehende Lösung mit einer Kanüle unter Ar-Druck entfernt. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft. Das Rohprodukt wird sorgfältig zerkleinert und in eine Schutzgasfritte überführt. Es wird mit ca. 400 ml Et_2O gewaschen. Die Substanzen werden in Schlenkrohren mit Schraubverschluß gelagert.

AAV-4: Methylphosphoniumtosylat

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 18,6 g (0,100 mol) Methyltosylat und 0,110 mol Phosphin bei RT zusammengegeben. Der Ansatz wird 5 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wird in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die ionische Phase mit 150 ml Et_2O überschichtet. Es wird auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Unter heftigem Rühren fällt das Methylphosphoniumsalz als weißer flockiger Niederschlag aus. Nach dem Absetzen des Feststoffes wird die überstehende Lösung mit einer Kanüle unter Ar-Druck entfernt. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft. Das Rohprodukt wird sorgfältig zerkleinert und in eine Schutzgasfritte überführt. Es wird mit ca. 400 ml Et_2O gewaschen. Die Substanzen werden in Schlenkrohren mit Schraubverschluß gelagert.

AAV-5: Methylphosphoniumtrifluoracetat

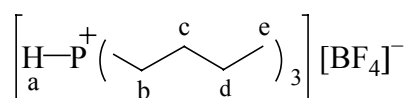
In einem 250 ml Schlenkkolben werden 12,8 g (0,100 mol) Methyltrifluoracetat und 0,110 mol Phosphin zusammengegeben. Der Ansatz wird 10 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, die ionische Phase mit 150 ml Et₂O überschichtet. Es wird auf –20 °C abgekühlt. Unter heftigem Rühren fällt das Methylphosphoniumsalz als weißer flockiger Niederschlag aus. Nach dem Absetzen des Feststoffes wird die überstehende Lösung mit einer Kanüle unter Ar-Druck entfernt. Es wird noch 3 mal mit je 150 ml Et₂O bei –20 °C Phosphin-frei gewaschen. Das restliche Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft. Die Substanzen werden in Schlenkrohren mit Schraubverschluß gelagert.

AAV-6: Alkylierung mit Butylchlorid

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 37,0 g (0,400 mol) Butylchlorid und 0,100 mol Phosphin zusammengegeben. Der Ansatz wird 4 d bis zur Siedehitze erwärmt. Anschließend wird überschüssiges Substrat im HV unter Erwärmen abgetrennt. Der Feststoff wird in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, die ionische Phase mit 150 ml Et₂O überschichtet. Es wird auf –20 °C abgekühlt. Unter heftigem Rühren fällt das Methylphosphoniumsalz als weißer flockiger Niederschlag aus. Nach dem Absetzen des Feststoffes wird die überstehende Lösung mit einer Kanüle unter Ar-Druck entfernt. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft. Das Rohprodukt wird sorgfältig zerkleinert und in eine Schutzgasfritte überführt. Es wird mit ca. 400 ml Et₂O oder Pentan Phosphin-frei gewaschen. Die hygroskopischen Substanzen werden in der glove-box oder in Schlenkgefäßen mit Schliff gelagert.

AAV-7: Anionenaustausch mit Natriumsalzen

0,100 mol des organischen Chloridsalzes werden in 100 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 0,200 mol des Natriumsalzes versetzt. Es wird eine Woche bei RT gerührt. Anschließend wird eine Probe der organische Phase mit Aceton verdünnt und mit wässriger AgNO₃ auf Chlorid untersucht. Fällt der Chloridtest negativ aus, wird in einer Schutzgasfritte über Kieselgel vom Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt.

5.4.2.1.1 Tributylphosphoniumtetrafluoroborat 8

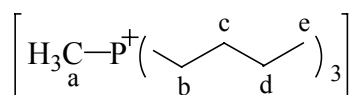
Die **Darstellung** erfolgt mit 22,3 g Tributylphosphin gemäß der AAV-1. Es werden 27,6 g (0,095 mol) Produkt erhalten. Die Ausbeute beträgt 95 % bezüglich der Säure. Bei Bedarf kann das Produkt in 100 ml THF über eine Woche bei -78°C umkristallisiert werden.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,92$ (dm, 1H, $J^1 = 477,58$ Hz, H_a); 2,21 (m, 6H, H_b); 1,39-1,60 (m, 12H, $\text{H}_{c,d}$); 0,89 (t, $J^3 = 7,49$ Hz, 9H, H_e) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 22,6$ (d, $J^3 = 4,53$ Hz, 3C, C_d); 21,5 (d, $J^2 = 15,55$ Hz, 3C, C_c); 14,3 (d, $J^1 = 39,37$ Hz, 3C, C_b); 11,2 (s, 3C, C_e) ppm.

^{31}P -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 15,1$ (s, 1P) ppm.

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -150,8$ (s, 4F) ppm.

5.4.2.1.2 NMR-Daten des Methyltributylphosphonium-Kations

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,09$ -2,15 (m, 6H, H_b); 1,72 (d, $J^2 = 13,18$ Hz, 3H, H_a); 1,41-1,50 (m, 12H, $\text{H}_{c,d}$); 0,89 (t, $J^3 = 6,89$ Hz, 9H, H_e) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 22,2$ (d, $J^2 = 15,79$ Hz, 3C, C_c); 21,8 (d, $J^3 = 4,42$ Hz, 3C, C_d); 18,1 (d, $J^1 = 49,35$ Hz, 3C, C_b); 11,8 (s, 3C, C_e); 2,1 (d, $J^1 = 50,00$ Hz, 1C, C_a) ppm.

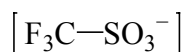
^{31}P -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 32,8$ (s, 1P) ppm.

5.4.2.1.4 Methyltributylphosphoniumtetrafluoroborat 9

Die **Darstellung** erfolgt mit 22,3 g Tributylphosphin gemäß der AAV-2. Es werden 30,9 g (0,085 mol) Produkt erhalten. Die Ausbeute beträgt 85 % bezüglich des Meerweins-Reagenz.

NMR-Daten des Anions:

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -150,9$ (s, 4F) ppm.

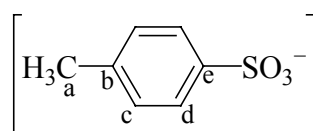
5.4.2.1.5 Methyltributylphosphoniumtriflat 10

Die **Darstellung** erfolgt mit 22,3 g Tributylphosphin gemäß der AAV-3. Es werden 35,2 g (0,096 mol) Produkt erhalten. Die Ausbeute beträgt 96 % bezüglich des Esters.

NMR-Daten des Anions:

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 120,2$ (q, $J^1 = 315,89$ Hz, 3C) ppm.

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -79,4$ (s, 3F) ppm.

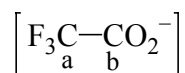
5.4.2.1.6 Methyltributylphosphoniumtosylat 11

Die **Darstellung** erfolgt mit 22,3 g Tributylphosphin gemäß der AAV-4. Es werden 37,7 g (0,097 mol) Produkt erhalten. Die Ausbeute beträgt 97 % bezüglich des Esters.

NMR-Daten des Anions:

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,29$ (d, $J^3 = 8,09$ Hz, 2H, H_d); 6,68 (d, $J^3 = 7,79$ Hz, 2H, H_c), 1,90 (s, 3H, H_a) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 142,5$ (s, 1C, C_e); 136,4 (s, 1C, C_b); 126,0 (s, 2C, C_d); 123,5 (s, 2C, C_c); 18,8 (s, 1C, C_a) ppm.

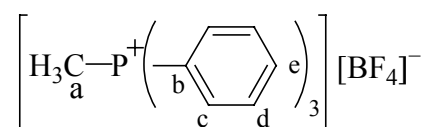
5.4.2.1.7 Methyltributylphosphoniumtrifluoracetat 12

Die **Darstellung** erfolgt mit 22,3 g Tributylphosphin gemäß der AAV-5. Es werden 29,4 g (0,089 mol) Produkt erhalten. Die Ausbeute beträgt 89 % bezüglich des Esters.

NMR-Daten des Anions:

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 158,0$ (q, $J^2 = 31,94$ Hz, 1C, C_b); 115,4 (q, $J^1 = 298,4$ Hz, 1C, C_a) ppm.

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -75,3$ (s, 3F) ppm.

5.4.2.1.8 Methyltriphenylphosphoniumtetrafluoroborat 13

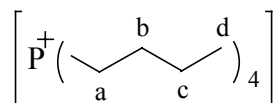
Die **Darstellung** erfolgt mit 28,9 g Triphenylphosphin gemäß der AAV-2. Es werden 30,6 g (0,084 mol) Produkt erhalten. Die Ausbeute beträgt 84 % bezüglich des Meerweins-Reagens.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,60 (br, 3H, H_e); 7,42-7,50 (m, 12H, H_c, d); 2,63 (d, J^2 = 13,18 Hz, 3H, H_a) ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 135,4 (d, J^4 = 2,94 Hz, 3C, C_e); 133,2 (d, J^3 = 10,70 Hz, 6C, C_c); 130,6 (d, J^2 = 13,03 Hz, 6C, C_c); 118,5 (d, J^1 = 88,67 Hz, 3C, C_b); 9,2 (d, J^1 = 50,00 Hz, 1C, C_a) ppm.

³¹P-NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl₃): δ = 22,4 (s, 1P) ppm.

¹⁹F-NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl₃): δ = -152,5 (s, 4F) ppm.

5.4.2.1.9 NMR-Daten des Tetrabutylphosphonium-Kations

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 2,40-2,45 (m, 8H, H_a); 1,43-1,50 (br, 16H, H_c, d); 0,90 (t, J^3 = 7,19 Hz, 12H, H_e) ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 24,2 (d, J^2 = 15,9 Hz, 4C, C_b); 24,0 (d, J^3 = 4,61 Hz, 4C, C_c); 19,2 (d, J^1 = 47,38 Hz, 4C, C_a); 13,7 (s, 4C, C_d) ppm.

³¹P-NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl₃): δ = 34,1 (s, 1P) ppm.

5.4.2.1.10 Tetrabutylphosphoniumchlorid 14

Die **Darstellung** erfolgt mit 20,2 g Tributylphosphin gemäß der AAV-6. Es werden 28,6 g (0,097 mol) Produkt erhalten. Die Ausbeute beträgt 97 % bezüglich des Phosphins.

5.4.2.1.11 Tetrabutylphosphoniumtetrafluoroborat 15

a) Die **Darstellung** erfolgt mit 29,5 g Tetrabutylphosphoniumchlorid und 22,0 g NaBF₄ gemäß der AAV-7. Es werden 33,9 g (0,098 mol) Produkt erhalten. Die Ausbeute beträgt 98 %

bezüglich des Phosphoniumchlorids.

NMR-Daten des Anions:

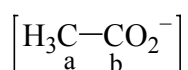
^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -151,6$ (s, 4F) ppm.

b) 2 g (0,010 mol) Tetrabutylphosphoniumchlorid werden in 5 ml (0,029-0,031 mol, 46-50 %ig, $d = 1,19$ g/ml) BF_3 -Etherat aufgelöst und 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird im HV unter Erwärmen überschüssiges Substrat abdestilliert. Der Rückstand wird 3 mal mit 3ml Et_2O gewaschen. Die Waschlösung wird unter Ar-Druck mit einer Kanüle vom Niederschlag abgetrennt. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es wird ein leicht gelblich gefärbter Feststoff erhalten.

NMR-Daten der Anionen:

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): sehr starkes BF_4^- -Signal: $\delta = -151,5$ (s, 4F); andere Anionen: schwaches Signal: $\delta = -124,6$ (q, $J = 25,37$ Hz); sehr schwache Signale: $\delta = -104,1$ (q, $J = 56,38$ Hz); $-145,3$ (m) ppm.

5.4.2.1.12 Tetrabutylphosphoniumacetat 16



Die **Darstellung** erfolgt mit 29,5 g Tetrabutylphosphoniumchlorid und 16,4 g NaAc gemäß der AAV-7. Es werden 31,2 g (0,098 mol) nicht Cl-freies Produkt erhalten. Die Ausbeute beträgt 98 % bezüglich des Phosphoniumchlorids.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,03$ (s, 3H, H_a) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 176,2$ (s, 1C, C_b); 20,7 (s, 1C, C_a) ppm.

5.4.2.2 Synthesen der Pyridiniumsalzen

AAV-8: Methylierung mit Meerweins-Reagenz

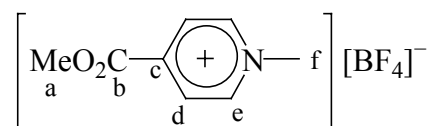
Unter einer Argonathmosphäre werden 1,1 Äq. Meerweins-Reagenz in 20 ml Methylenchlorid vorgelegt. Zu dieser Suspension werden bei 0 °C 1,0 Äq. der Pyridinverbindung zugegeben. Es wird 16 h bei RT gerührt, wobei das MWR verbraucht wird und in den meisten Fällen das Produkt als weißer Feststoff ausfällt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und das Salz umkristallisiert.

5.4.2.2.1 N-Butyl-4-methylpyridiniumtetrafluoroborat

Die Pyridiniumverbindung ist kommerziell erhältlich, und wird wie folgt von Wasser- und Chloridrester befreit:

Die Schmelze wird in Methylenchlorid aufgenommen und über Molsieb getrocknet. Zur Entfernung letzter Chlorid-Ionen-Reste wird soviel Silbertetrafluoroborat zugesetzt, bis der Chlorid-Test mit Silbernitrat im wäßrigen negativ ausfällt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und der Ansatz über eine Säule, die mit vorgetrocknetem Silikagel gefüllt ist, gereinigt. Als Eluens dient trockenes Methylenchlorid

5.4.2.2.2 N-Methyl-4-(methoxycarbonyl)pyridiniumtetrafluoroborat **17**



Gemäß AAV-8 werden 6,33 g (46,1 mmol) Methylisonicotinat methyliert. Das Produkt fällt während der Reaktion als Feststoff aus. Nach dem Umkristallisieren in einem Gemisch aus 10ml CH₃CO₂ und 50 ml CH₂Cl₂ bei –5 °C werden 9,50 g (39,7 mmol) Tetrafluoroboratsalz in sehr guter Reinheit mit 86,1 %-iger Ausbeute als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,73 (s, 2H, H_e); 8,29 (s, 2H, H_d); 4,28 (s, 3H, H_a); 3,90 (s, 3H, H_f) ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 162,2 (s, 1C, C_b); 146,5 (s, 2C, C_e); 144,3 (s, 1C, C_c); 127,0 (s, 2C, C_d); 53,3 (s, 1C, C_a); 48,5 (s, 1C, C_f) ppm.

¹⁹F-NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl₃): δ = –152,5 (s, 4F) ppm.

Kristalldaten und Strukturverbesserung

Summenformel	C8 H10 B F4 N O2
Molmasse	238.98
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoclin
Raumgruppe	P2(1)/c

Elementarzelle	a = 9.6868(19) Å	□ = 90°.
	b = 15.144(3) Å	□ = 100.451(4)°.
	c = 6.8790(14) Å	□ = 90°.
Volumen	992.4(3) Å ³	
Z	4	
Dichte (errechnet)	1.600 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.159 mm ⁻¹	
F(000)	488	
Kristallgröße	0.51 x 0.15 x 0.04 mm ³	
Theta-Bereich der Datenaufnahme	2.14 to 25.00°.	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -8 ≤ l ≤ 8	
Anzahl der Reflexionen	9373	
unabhängige Reflexionen	1751 [R(int) = 0.0569]	
Vollständigkeit von Theta = 25.00°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0.9937 und 0.9231	
Verbesserungs Methode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Beschränkungen / Parameter	1751 / 0 / 147	
Qualität von F ²	2.069	
endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0903, wR2 = 0.3133	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1156, wR2 = 0.3206	
größtes diff. Signal und Loch	0.418 und -0.517 e.Å ⁻³	

Bindungslängen

C(1)-N(2)	1.474(7)	N(2)-C(3)	1.333(8)
N(2)-C(7)	1.334(7)	C(3)-C(4)	1.375(9)
C(4)-C(5)	1.396(8)	C(5)-C(6)	1.363(8)
C(5)-C(8)	1.508(8)	C(6)-C(7)	1.375(8)
C(8)-O(11)	1.192(7)	C(8)-O(9)	1.320(7)
O(9)-C(10)	1.443(7)	B(1)-F(12)	1.375(8)
B(1)-F(11)	1.383(8)	B(1)-F(14)	1.385(8)
B(1)-F(13)	1.398(8)		

Bindungswinkel

C(3)-N(2)-C(7)	120.9(5)	C(3)-N(2)-C(1)	119.5(5)
C(7)-N(2)-C(1)	119.5(5)	N(2)-C(3)-C(4)	121.3(6)
C(3)-C(4)-C(5)	118.3(6)	C(6)-C(5)-C(4)	119.0(6)
C(6)-C(5)-C(8)	120.1(5)	C(4)-C(5)-C(8)	120.8(5)
C(5)-C(6)-C(7)	120.3(6)	N(2)-C(7)-C(6)	120.1(5)
O(11)-C(8)-O(9)	125.9(6)	O(11)-C(8)-C(5)	123.5(5)
O(9)-C(8)-C(5)	110.5(5)	C(8)-O(9)-C(10)	118.4(5)
F(12)-B(1)-F(11)	110.2(6)	F(12)-B(1)-F(14)	110.3(5)
F(11)-B(1)-F(14)	109.7(5)	F(12)-B(1)-F(13)	109.2(5)
F(11)-B(1)-F(13)	108.4(5)	F(14)-B(1)-F(13)	109.0(5)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und zugehörige isotropische Ersatzparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit $U(\text{eq})$ definiert als ein Drittel des orthogonalen U_{ij} Tensors

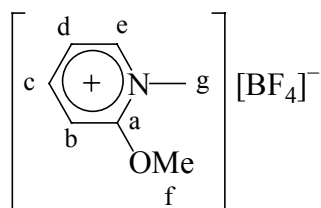
	x	y	z	U(eq)
C(1)	1845(7)	10174(4)	3298(10)	37(2)
N(2)	3046(5)	9622(3)	3014(7)	28(1)
C(3)	4201(6)	10005(4)	2615(9)	30(2)
C(4)	5330(6)	9513(4)	2290(9)	29(1)
C(5)	5249(6)	8595(4)	2417(9)	27(1)
C(6)	4059(6)	8222(4)	2846(9)	31(2)
C(7)	2948(6)	8745(4)	3112(10)	30(2)
C(8)	6465(6)	8020(4)	2124(9)	29(1)
O(9)	7531(4)	8509(3)	1812(7)	40(1)
C(10)	8798(7)	8071(5)	1514(12)	46(2)
O(11)	6432(5)	7233(3)	2140(7)	43(1)
B(1)	1627(8)	6230(4)	2921(11)	30(2)
F(11)	1431(4)	5468(3)	3945(6)	51(1)
F(12)	1494(4)	6961(3)	4060(5)	44(1)
F(13)	2978(4)	6213(2)	2475(6)	41(1)
F(14)	656(4)	6262(2)	1175(5)	39(1)

Anisotrope Ersatzparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit einem Exponenten der Form: $-2 \sin^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	40(4)	26(3)	46(4)	-3(3)	12(3)	7(3)
N(2)	31(3)	22(3)	32(3)	1(2)	3(2)	6(2)
C(3)	39(4)	17(3)	35(4)	1(3)	7(3)	-1(3)
C(4)	31(3)	24(3)	31(3)	-5(3)	5(3)	-4(3)
C(5)	32(3)	18(3)	31(4)	-4(2)	1(3)	-1(2)
C(6)	32(3)	19(3)	39(4)	-1(3)	3(3)	-1(3)
C(7)	29(3)	20(3)	42(4)	-3(3)	11(3)	-7(3)
C(8)	27(3)	25(3)	34(4)	1(3)	2(3)	1(3)
O(9)	30(2)	29(3)	63(3)	-3(2)	16(2)	-1(2)
C(10)	34(4)	43(4)	64(5)	-1(4)	15(4)	5(3)
O(11)	44(3)	20(2)	66(3)	-6(2)	14(2)	-1(2)
B(1)	35(4)	14(3)	40(4)	0(3)	6(3)	-2(3)
F(11)	61(3)	35(2)	53(3)	13(2)	4(2)	-14(2)
F(12)	49(2)	34(2)	50(3)	-12(2)	11(2)	5(2)
F(13)	36(2)	21(2)	69(3)	-2(2)	15(2)	1(2)
F(14)	40(2)	33(2)	42(2)	5(2)	3(2)	-1(2)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Ersatzparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1526	9994	4512	55
H(1B)	1077	10099	2167	55
H(1C)	2132	10795	3402	55
H(3A)	4245	10631	2553	36
H(4A)	6144	9790	1986	35
H(6A)	3997	7599	2961	37
H(7A)	2109	8481	3367	36
H(10A)	9372	8481	898	69
H(10B)	8555	7558	651	69
H(10C)	9329	7875	2792	69

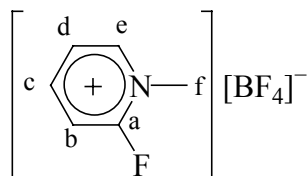
5.4.2.2.3 N-Methyl-2-metoxypyridiniumtetrafluoroborat 18

Gemäß AAV-8 werden 3,32 g (30,4 mmol) 2-Methoxypyridin methyliert. Das Produkt fällt während der Reaktion teilweise als Feststoff aus. Nach dem Umkristallisieren in 20 ml CH_2Cl_2 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ werden 5,28 g (25,0 mmol) Tetrafluoroboratsalz in sehr guter Reinheit mit 82,3 %-iger Ausbeute erhalten.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,27$ (m, 1H, H_c); 8,19 (d, $J^3 = 6,3$ Hz, 1H, H_e); 7,41 (d, $J^3 = 9,0$ Hz, 1H, H_b); 7,33 (m, 1H, H_d); 4,13 (s, 3H, H_f); 3,86 (s, 3H, H_g) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 147,6$ (s, 1C, C_a); 143,2 (s, 1C, C_e); 118,3 (s, 1C, C_c); 110,8 (s, 2C, $\text{C}_{d,b}$); 58,8 (s, 1C, C_f); 41,1 (s, 1C, C_g) ppm.

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -152,5$ (s, 4F) ppm.

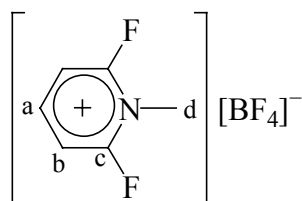
5.4.2.2.4 N-Methyl-2-fluorpyridiniumtetrafluoroborat 19

Gemäß AAV-8 werden 4,74 g (48,8 mmol) 2-Fluorpyridin methyliert. Das Produkt fällt während der Reaktion als Feststoff aus. Nach dem Umkristallisieren in einem Gemisch aus 10 ml CH_3CO_2 und 30 ml CH_2Cl_2 bei RT werden 7,69 g (38,7 mmol) Tetrafluoroboratsalz in sehr guter Reinheit mit 79,2 %-iger Ausbeute als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,41$ (m, 1H, H_c); 8,31 (m, 1H, H_e); 7,66-7,57 (m, 2H, $\text{H}_{b,d}$); 3,96 (s, 3H, H_f) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 151,0$ (d, $J^2 = 11,5$ Hz, 1C, C_a); 144,2 (s, 1C, C_e); 123,9 (s, 1C, C_c); 114,3 (s, 1C, C_d); 114,1 (s, 1C, C_b); 41,4 (s, 1C, C_f) ppm.

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -152,5$ (s, 4F) ppm.

5.4.2.2.5 N-Methyl-2,6-difluorpyridiniumtetrafluoroborat 20

Gemäß AAV-8 werden 2,34 g (20,3 mmol) 2-Fluorpyridin methyliert. Das Produkt fällt während der Reaktion als Feststoff aus. Nach dem Umkristallisieren in einem Gemisch aus 10 ml CH_3CO_2 und 30 ml CH_2Cl_2 bei RT werden 3,19 g (17,3 mmol) Tetrafluoroboratsalz in sehr guter Reinheit mit 85,4 %-iger Ausbeute als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

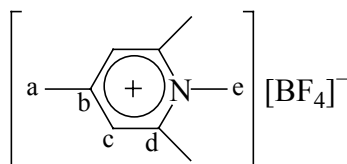
^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,76$ (m, 1H, H_a); 7,75 (d, $J^3 = 8,4$ Hz, 2H, H_b); 4,08 (s, 3H, H_e) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 153,6$ (d, $J^1 = 12,2$ Hz, 2C, C_c); 153,5 (s, 1C, C_a); 109,7 (d, 2C, $J^2 = 15,4$ Hz, C_b); 34,0 (s, 1C, C_d) ppm.

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -152,5$ (s, 4F) ppm.

5.4.2.2.6 N-Methyl-2,4,6-trimethylpyridiniumtetrafluoroborat 21

(N-Methylcollidiniumtetrafluoroborat)



Gemäß AAV-8 werden 14,24 g (117,5 mmol) 2-Methoxypyridin methyliert. Das Produkt fällt während der Reaktion teilweise als Feststoff aus. Nach dem Umkristallisieren in einem Gemisch aus 20 ml CH_3CO_2 und 100 ml CH_2Cl_2 bei -20 °C werden 19,5 g (87,3 mmol) Tetrafluoroboratsalz in sehr guter Reinheit mit 74,3 %-iger Ausbeute erhalten.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,34$ (s, 2H, H_c); 3,72 (s, 3H, H_f); 2,49 (s, 6H, H_e); 2,28 (s, 3H, H_a) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 157,4$ (s, 2C, C_d); 154,6 (s, 1C, C_b); 127,4 (s, 2C, C_c); 39,2 (s, 1C, C_f); 20,5 (s, 2C, C_e); 20,2 (s, 1C, C_a) ppm.

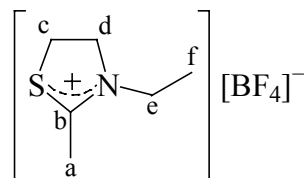
^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -152,5$ (s, 4F) ppm.

5.4.2.3 Synthese des 1-Butyl- und des 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat

Die Imidazoliumverbindungen werden gemäß der Literaturvorschrift dargestellt^[44]. Die Aufarbeitung wird modifiziert:

Nach erfolgtem Austausch des Chlorid-Anions durch das Tetrafluoroborat-Anion wird die getrocknete Schmelze in Methylenchlorid aufgenommen. Zur Entfernung letzter Chlorid-Ionen-Reste wird soviel Silbertetrafluoroborat zugesetzt, bis der Chlorid-Test mit Silbernitrat im wässrigen negativ ausfällt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und der Ansatz über eine Säule, die mit vorgetrocknetem Silikagel gefüllt ist, gereinigt. Als Eluens dient trockenes Methylenchlorid.

5.4.2.4 Synthese des 2-Methyl-N-Ethylthiazoliniumtetrafluoroborat 22



Unter einer Argonathmosphäre werden 6,92 g (26,41 mmol) 1-Methyl-N-ethylthiazolinium-iodid in 30 ml Methylenchlorid gelöst, mit 10 ml Bortrifluorid-Etherat versetzt und 20 min bei RT gerührt. Anschließend werden 300 ml Diethylether zugesetzt. Es fällt ein gelber Feststoff aus. Die rote organische Phase wird mit Argonüberdruck über eine Kanüle abgetrennt. Der Feststoff wird gemäß der selben Methode noch 5 mal mit Bortrifluorid-Etherat gewaschen bis die organische Phase nur noch leicht gelblich bis farblos ist. Der erhaltene weiße Feststoff wird noch 3 mal mit jeweils 50 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wird getrocknet. Der Iodid-Test mit Silbernitrat im wässrigen Medium fällt negativ aus. Eine wässrige Lösung des Produkts weist einen pH = 7 auf.

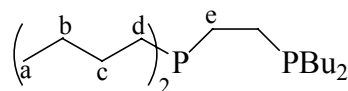
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 4,75 (t, J^3 = 9,3 Hz, 2H, H_d); 3,97 (q, J^3 = 7,5 Hz, 2H, H_e); 3,87 (t, J^3 = 9,3 Hz, 2H, H_c); 2,67 (s, 3H, H_a); 1,44 (t, J^3 = 7,5 Hz, 3H, H_f) ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 189,6 (s, 1C, C_b); 60,6 (s, 1C, C_d); 48,7 (s, 1C, C_e); 30,3 (s, 1C, C_c); 19,5 (s, 1C, C_a); 13,2 (s, 1C, C_f) ppm.

¹⁹F-NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl₃): δ = -152,5 (s, 4F) ppm.

5.4.3 Ligandensynthesen

5.4.3.1 1,2-Bis(dibutylphosphino)ethan 23



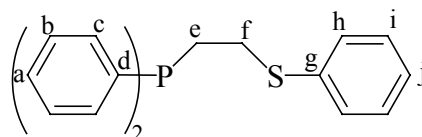
Unter einer Ar-Athmosphäre werden 0,56 g (5,66 mmol) 1,2-Dichlorethan in 20 ml THF vorgelegt. Über eine Spritze werden 12,6 ml (0,9 M) einer KPbU_2 -Lösung in THF bei RT langsam zugetropft. Die gelbe Zugabe entfärbt sich sofort. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz zur Vollständigkeit der Reaktion über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und in Pentan aufgenommen. Über eine SG-Fritte wird vom Feststoff abfiltriert und erneut das Lösungsmittel verdampft. Zur Reinigung des Rohprodukts wird unter 3,8 mbar fraktionierend destilliert. Im Siedebereich bis 115 °C wird das Dibutyl- und das Tetrabutylldiphosphin abgetrennt. 0,72 g (2,26 mmol) Produkt wird bei 130 °C als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 39,9 % erhalten.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1,41 (br, 4H, H_e); 1,25 (br, 24H, H_a , H_b , H_c); 0,78 (br, 12H, H_d) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 30,0 (s, 2C, C_e); 28,4 (d, J^1 = 12,3 Hz, 4C, C_a); 27,2 (d, J^2 = 11,8 Hz, 4C, C_b); 24,8 (d, J^3 = 10,6 Hz, 4C, C_c); 14,0 (s, 4C, C_d) ppm.

^{31}P -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): δ = -25,0 (s, 2P) ppm.

5.4.3.2 1-Diphenylphosphino-2-(phenylmerkpto)ethan 24



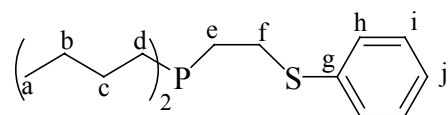
Unter einer Ar-Athmosphäre werden 3,30 g (19,11 mmol) 1-Chlor-2-(phenylmerkpto)ethan in 20 ml THF vorgelegt. Über eine Spritze werden 38,2 ml (0,5 M) einer KPbU_2 -Lösung in THF bei -78 °C langsam zugetropft. Die rote Zugabe entfärbt sich sofort. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz aufgetaut. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und die Substanz in Pentan aufgenommen. Über eine SG-Fritte wird vom Feststoff abfiltriert und auf 50 ml eingengt. Bei -20 °C fallen 1,92 g (5,94 mmol) des Produkts in einer Ausbeute von 31,1 % als weißer Feststoff aus.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,61\text{--}7,09$ (m, br, 15H, H_a , H_b , H_c , H_h , H_i , H_j); 2,87 (dt, $J^2(\text{H-P}) = 9,6$ Hz, $J^3(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 2H, H_d); 2,28 (dt, $J^3(\text{H-P}) = 3,3$ Hz, $J^3(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 2H, H_f) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 137,2$ (d, $J = 9,2$ Hz, 2C, C_d); 136,1 (s, 1C, C_g); 133,1 (d, $J^2 = 13,4$ Hz, 4C, C_c); 131,2 (d, $J^3 = 9,2$ Hz, 4C, C_b); 129,7 (s, 2C), 129,4 (s, 2C); 129,2 (d, $J^4 = 13,3$ Hz, 2C, C_a); 126,5 (s, 1C, C_j); 30,4 (d, $J^2 = 21,1$ Hz, 1C, C_f); 28,3 (d, $J^1 = 12,9$ Hz, 1C, C_e) ppm.

^{31}P -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): $\delta = -15,7$ (s, 1P) ppm.

5.4.3.3 1-Dibutylphosphino-2-(phenylmerkpto)ethan 25



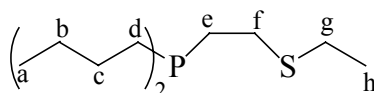
2,00 g (13,68 mmol) Dibutylphosphin werden unter einer Ar-Athmosphäre in 10 ml THF vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 5,5 ml (2,5 M in Hexan) BuLi-Lösung über 2 h deprotoniert. Der Ansatz färbt sich orange-gelb. Anschließend werden 2,36 g (13,68 mmol) 1-Chloro-2-(phenylmerkpto)ethan bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Der Ansatz entfärbt sich zügig. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz zur Vollständigkeit der Reaktion über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und die Substanz in Pentan aufgenommen. Über eine SG-Fritte wird vom Feststoff abfiltriert und erneut das Lösungsmittel verdampft. Zur Reinigung des Rohprodukts wird unter 2,8 mbar fraktionierend destilliert. Im Siedebereich bis $80\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Dibutylphosphin und das Merkaptan abgetrennt. 2,40 g (8,50 mmol) Produkt wird bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 62,1 % erhalten.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,35\text{--}7,15$ (m, br, 5H, H_h , H_i , H_j); 3,02 (dt, $J^2(\text{H-P}) = 10,8$ Hz, $J^3(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 2H, H_e); 1,75 (dt, $J^3(\text{H-P}) = 4,8$ Hz, $J^3(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 2H, H_f); 1,41 (br, 12H, H_b , H_c , H_d); 0,91 (t, $J^3 = 6,8$ Hz, 6H, H_a) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 136,8$ (s, 1C, C_g); 129,6 (s, 2C); 129,4 (s, 2C); 126,4 (s, 1C, C_j); 33,7 (s, 1C, C_e); 30,9 (d, $J^2 = 13,5$ Hz, 1C, C_f); 28,4 (d, $J^1 = 12,2$ Hz, 2C, C_d); 26,9 (d, $J^2 = 11,9$ Hz, 2C, C_c); 24,9 (d, $J^3 = 11,3$ Hz, 2C, C_b); 14,3 (s, 2C, C_a) ppm.

^{31}P -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): $\delta = -27,9$ (s, 1P) ppm.

5.4.3.4 1-Dibutylphosphino-2-(ethylmerkapt)ethan 26



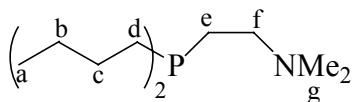
Unter einer Ar-Athmosphäre werden 1,65 g (13,24 mmol) 1-Chlor-2-(ethylmerkapt)ethan in 7 ml THF vorgelegt. Über eine Spritze werden 14,7 ml (0,9 M) einer KPBU_2 -Lösung in THF bei RT langsam zugetropft. Die gelbe Zugabe entfärbt sich sofort. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz zur Vollständigkeit der Reaktion über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und die Substanz in Pentan aufgenommen. Über eine SG-Fritte wird vom Feststoff abfiltriert und erneut das Lösungsmittel verdampft. Zur Reinigung des Rohprodukts wird unter 3,0 mbar fraktionierend destilliert. Im Siedebereich bis 70 °C wird das Dibutylphosphin abgetrennt. 1,3 g (5,50 mmol) Produkt wird bei 100 °C als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 41,5 % erhalten.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 2,57-2,44 (dt, $J^2(\text{H-P}) = 12,3$ Hz, $J^3(\text{H-H}) = 5,7$ Hz, 2H, H_e); 1,62-1,56 (dt, $J^3(\text{H-P}) = 5,4$ Hz, $J^3(\text{H-H}) = 5,7$ Hz, 2H, H_f); 1,32 (br, 14H, H_b , H_c , H_d , H_g); 1,18 (t, $J^3(\text{H-H}) = 3,0$ Hz, 3H, H_h); 0,86 (t, $J^3(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 3H, H_a) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 28,7 (s, 1C, C_e); 28,3 (d, $J^1 = 12,6$ Hz, 2C, C_d); 27,8 (d, $J^2 = 15,9$ Hz, 1C, C_f); 27,0 (d, $J^2 = 12,1$ Hz, 2C, C_c); 26,2 (s, 1C, C_g); 24,9 (d, $J^3 = 11,1$ Hz, 2C, C_b); 15,0 (s, 1C, C_h); 14,2 (s, 2C, C_a) ppm.

^{31}P -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): δ = -28,6 (s, 1P) ppm.

5.4.3.5 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan 27



2,31 g (15,80 mmol) Dibutylphosphin werden unter einer Ar-Athmosphäre in 30 ml THF vorgelegt und bei 0 °C mit 10 ml (1,6 M in Hexan) BuLi-Lösung über 1 h deprotoniert. Der Ansatz färbt sich orange-gelb. Anschließend werden 2,00 g (18,59 mmol) 1-Dimethylamino-2-chlorethan bei 0 °C zugetropft. Der Ansatz entfärbt sich zügig. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz zur Vollständigkeit der Reaktion 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und die Substanz in Pentan aufgenommen. Über eine SG-Fritte wird vom Feststoff abfiltriert und erneut das Lösungsmittel verdampft. Zur Reinigung des Rohprodukts wird unter 2,5 mbar fraktionierend destilliert. Im Siedebereich bis 60 °C wird

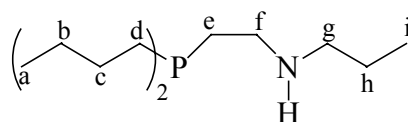
das Dibutylphosphin abgetrennt. 2,71 g (12,47 mmol) Produkt wird bei 80 °C als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 79,4 % erhalten.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 2,36 (m, 2H, H_f); 2,22 (s, 6H, H_g); 1,54 (m, 2H, H_e); 1,45 (br, 12H, H_b, H_c, H_d); 0,88 (t, J^3 = 6,9 Hz, 6H, H_a) ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 57,0 (d, J^2 = 19,6 Hz, 1C, C_f); 45,6 (s, 2C, C_g); 28,4 (d, J^1 = 12,1 Hz, 2C, C_d); 27,2 (d, J^2 = 11,6 Hz, 2C, C_e); 25,9 (d, J^1 = 12,8 Hz, 2C, C_e); 24,9 (d, J^3 = 10,9 Hz, 2C, C_b); 14,2 (s, 2C, C_a) ppm.

³¹P-NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl₃): δ = -32,1 (s, 1P) ppm.

5.4.3.6 1-Dibutylphosphino-2-(propylamino)ethan 28



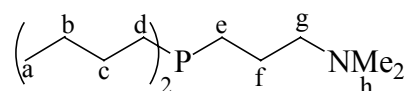
Unter einer Ar-Athmosphäre werden 0,66g (4,00 mmol) 1-Chlor-2-(propylamino)ethan in 10 ml THF vorgelegt. Über eine Spritze werden 3,6 ml (0,9 M) einer KPBu₂-Lösung in THF bei 0 °C langsam zugetropft. Die gelbe Zugabe entfärbt sich sofort. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz zur Vollständigkeit der Reaktion 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und die Substanz in Pentan aufgenommen. Über eine SG-Fritte wird vom Feststoff abfiltriert und erneut das Lösungsmittel verdampft. Zur Reinigung des Rohprodukts wird unter 3,1 mbar fraktionierend destilliert. Im Siedebereich bis 70 °C wird das Dibutylphosphin abgetrennt. 0,31 g (1,34 mmol) Produkt wird bei 120 °C als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 33,5 % erhalten.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 3,55 (t, J^3 = 6,6 Hz, 2H, H_f); 1,60-1,30 (br,m, 19H, H_b, H_c, H_d, H_e, H_g, H_h); 0,86 (br, 9H, H_a, H_i) ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 62,4 (s, 1C, C_f); 51,9 (s, 1C, C_g); 34,9 (d, J^1 = 10,0 Hz, 1C, C_e); 28,4 (d, J^1 = 12,1 Hz, 2C, C_d); 27,4 (s, 1C, C_h); 27,3 (d, J^2 = 12,9 Hz, 2C, C_e); 24,9 (d, J^3 = 11,0 Hz, 2C, C_b); 22,5 (s, 1C, C_i); 14,2 (s, 2C, C_a); 12,1 (s, 1C, C_j) ppm.

³¹P-NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl₃): δ = -29,5 (s, 1P) ppm.

5.4.3.7 1-Dibutylphosphino-3-(dimethylamino)propan 29



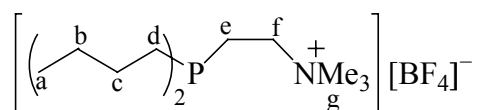
1,23 g (8,41 mmol) Dibutylphosphin werden unter einer Ar-Athmosphäre in 30 ml THF vorgelegt und bei 0 °C mit 6,5 ml (1,6 M in Hexan) BuLi-Lösung über 1 h deprotoniert. Der Ansatz färbt sich orange-gelb. Anschließend werden 1,43 g (11,76 mmol) 1-Dimethylamino-3-chlorpropan bei 0 °C zugetropft. Der Ansatz entfärbt sich zügig. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz zur Vollständigkeit der Reaktion 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und die Substanz in Pentan aufgenommen. Über eine SG-Fritte wird vom Feststoff abfiltriert und erneut das Lösungsmittel verdampft. Zur Reinigung des Rohprodukts wird unter 2,6 mbar fraktionierend destilliert. Im Siedebereich bis 60 °C wird das Dibutylphosphin abgetrennt. 1,18 g (5,10 mmol) Produkt wird bei 90 °C als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 60,7 % erhalten.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 2,26 (t, J^3 = 7,3 Hz, 2H, H_g); 2,16 (s, 6H, H_h); 1,53 (m, 2H, H_e); 1,30 (br, 14H, H_b, H_c, H_d, H_f); 0,83 (t, J^3 = 6,9 Hz, 6H, H_a) ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 61,5 (d, J^2 = 11,7 Hz, 1C, C_g); 45,7 (s, 2C, C_h); 28,4 (d, J^1 = 12,2 Hz, 2C, C_d); 27,2 (d, J^2 = 11,5 Hz, 2C, C_c); 25,2-24,4 (m, 4C, C_f, C_b, C_e); 14,2 (s, 2C, C_a) ppm.

³¹P-NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl₃): δ = -29,2 (s, 1P) ppm.

3.4.3.8 (1-Dibutylphosphinoeth-2-yl)trimethylammonium(tetrafluoroborat) 35



0,56 g (2,58 mmol) MWR werden in 30 ml Methylenchlorid unter einer Ar-Athmosphäre vorgelegt. Es werden 0,38 g (2,50 mmol) 1-Dibutylphosphino-2-(dimethylamino)ethan **27** bei -100 °C zugetropft. Die Temperatur wird über 5 h konstant gehalten. Das weiße kristalline MWR wird langsam verbraucht. Mittels Rühren über Nacht wird langsam aufgetaut. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und das Rohprodukt aus 20 ml THF bei -78 °C umkristallisiert. Es werden 0,68 g (2,13 mmol) Produkt als weißer Feststoff in 85,3 %iger Ausbeute (bezüglich MWR) erhalten.

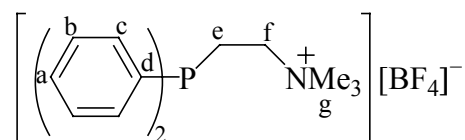
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 2,36 (m, 2H, H_f); 2,22 (s, 6H, H_g); 1,54 (m, 2H, H_e); 1,45 (br, 12H, H_b, H_c, H_d); 0,88 (t, 6H, H_a) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 53,0$ (s, 3C, C_g); 28,3 (d, $J^1 = 12,7$ Hz, 2C, C_d); 26,6 (d, $J^2 = 12,3$ Hz, 2C, C_c); 24,7 (d, $J^3 = 11,4$ Hz, 2C, C_b); 14,2 (s, 2C, C_a) ppm.

^{31}P -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): $\delta = -30,6$ (s, 1P) ppm.

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -151,6$ (s, 4F) ppm.

3.4.3.9 (1-Diphenylphosphinoeth-2-yl)trimethylammonium(tetrafluoroborat) 36



0,78 g (5,11 mmol) MWR werden in 40 ml Methylenchlorid unter einer Ar-Athmosphäre vorgelegt. Es werden 1,32 g (5,13 mmol) 1-Diphenylphosphino-2-(dimethylamino)ethan bei -100 °C zugetropft. Die Temperatur wird über 5 h konstant gehalten. Das weiße kristalline MWR wird langsam verbraucht. Mittels Rühren über Nacht wird langsam aufgetaut. Bei -20 °C fallen 1,45 g (4,03 mmol) Produkt als weißer Feststoff in 78,9 %iger Ausbeute (bezüglich MWR) aus der Reaktionslösung aus.

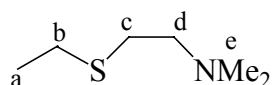
^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,54$ -7,44 (m, 10H, H_a , H_b , H_c); 3,35 (m, 2H, H_f); 3,10 (s, 9H, H_g); 2,60 (m, 2H, H_e) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): 134,2 (s); 134,2 (s); 131,0 (s); 130,5 (s,) ppm.

^{31}P -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): $\delta = -19,8$ (s, 1P) ppm.

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -151,6$ (s, 4F) ppm.

5.4.3.10 1-Dimethylamino-2-(ethylmerkapt)ethan 30

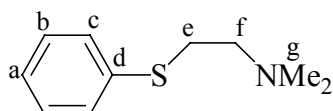


In einem Rundkolben werden 3,00 g (20,83 mmol) (1-Chloreth-2-yl)dimethylammoniumchlorid in 15 ml Ethanol gelöst. Es werden nacheinander 1,75 g (23,17 mmol) Ethylmerkaptan und 1,17 g (20,83 mmol) Kaliumhydroxid zugegeben. Das Gefäß wird wegen des übel riechenden Merkaptands gut verschlossen. Der Ansatz wird über Nacht auf 40 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und die Substanz in Methylenchlorid aufgenommen. Es wird 3 mal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und das Rohprodukt bei 3,2 mbar fraktionierend destilliert. 2,05 g (15,38 mmol) Produkt wird bei 70 °C als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 73,4 % erhalten.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,58$ (t, $J^3(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 2H, H_c); 2,51-2,37 (m, 4H, H_d , H_b); 2,10 (s, 6H, H_e); 1,82 (t, $J^3(\text{H-H}) = 7,2$ Hz, 3H, H_a) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 60,3$ (s, 1C, C_d); 45,5 (s, 2C, C_e); 30,1 (s, 1C, C_c); 19,6 (s, 1C, C_b); 15,4 (s, 1C, C_a) ppm.

5.4.3.11 1-Dimethylamino-2-(phenylmerkapto)ethan 31



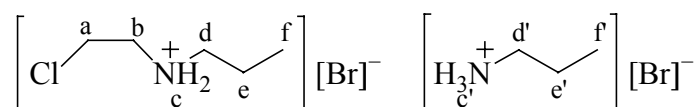
In einem 50 ml Rundkolben werden 4,97 g (37,61 mmol) Natriumthiophenolat in 25 ml THF suspendiert. Es werden 4,05 g (37,62 mmol) 1-Dimethylamino-2-chlorethan zugegeben. Der Ansatz rührt bei 0 °C über Nacht und anschließend 1 d bei 50 °C. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und die Substanz in Pentan aufgenommen. Über eine SG-Fritte wird vom Feststoff abfiltriert und erneut das Lösungsmittel verdampft. Zur Reinigung des Rohprodukts wird unter 2,8 mbar fraktionierend destilliert. 1,00 g (5,52 mmol) Produkt wird bei 90 °C als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 14,7 % erhalten.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,32$ (m, 2H, H_c); 7,23 (m, 2H, H_b); 7,14 (m, 1H, H_a); 3,00 (t, $J^3(\text{H-H}) = 6,6$ Hz, 2H, H_e); 2,50 (t, $J^3(\text{H-H}) = 6,6$ Hz, 2H, H_f); 2,23 (s, 6H, H_g) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 136,9$ (s, 1C, C_d); 129,3 (s, 2C); 129,2 (s, 2C); 126,2 (s, 1C, C_a); 58,9 (s, 1C, C_f); 45,7 (s, 1C, C_g); 31,8 (s, 1C, C_e) ppm.

5.4.4 Synthesen weiterer organischer Verbindungen

5.4.4.1 (1-Chloreth-2-yl)propylammoniumbromid

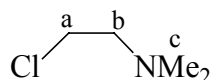


In einem Rundkolben werden 7,48 g (mmol) 1-Brom-2-chlorethan in 20 ml Pentan vorgelegt. Es werden 2,97 g Propylamin bei RT zugegeben. Der Ansatz wird gut verschlossen über Nacht bei RT gerührt. Das Produkt und Propylammoniumbromid fallen als weiße Feststoffe in ca. gleichen Mengen aus. Es wird vom Lösungsmittel abfiltriert, 3 mal mit Pentan gewaschen und getrocknet. g Produktgemisch werden erhalten.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,0-9,0 (br, 5H, $\text{H}_{\text{c},\text{c}'}$); 3,98 (t, $J^3(\text{H-H}) = 6,6$ Hz, 2H, H_{a}); 3,31 (t, $J^3(\text{H-H}) = 6,6$ Hz, 2H, H_{b}); 2,98 (br, 4H, $\text{H}_{\text{d},\text{d}'}$); 1,84 (br, 4H, $\text{H}_{\text{e},\text{e}'}$); 0,96 (br, 6H, $\text{H}_{\text{f},\text{f}'}$) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 52 (s, 1C, C_{b}); 44 (s, 1C, C_{d}); 42,1 (s, 1C, $\text{C}_{\text{d}'}$); 31 (s, 1C, C_{a}); 21,3 (s, 2C, $\text{C}_{\text{e},\text{e}'}$); 11,7 (s, 2C, $\text{C}_{\text{c},\text{c}'}$) ppm.

5.4.4.2 1-Dimethylamino-2-chlorethan

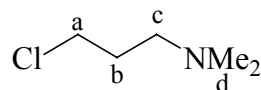


In einem Becherglas werden 20,00 g (138,85 mmol) (1-Chloreth-2-yl)dimethylammoniumchlorid, 100 g Eis und 7,00 g (175,00) Kaliumhydroxid 5 min verrührt. Anschließend werden 100 ml Methylenchlorid zugesetzt. In einem Scheidetrichter wird die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase 3 mal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird vom Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Mittels einer Kurzwegdestille, dessen Kollektor auf -78°C gekühlt ist, wird die Substanz bei RT unter 5,4 mbar destilliert. Es werden 13,97 g (129,82 mmol) des Produkts als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 93,5 % erhalten.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 3,37 (t, $J^3(\text{H-H}) = 6,8$ Hz, 2H, H_{a}); 2,45 (t, $J^3(\text{H-H}) = 6,8$ Hz, 2H, H_{b}); 2,10 (s, 6H, H_{c}) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 61,1 (s, 1C, C_{a}); 45,5 (s, 2C, C_{c}); 41,7 (s, 1C, C_{b}) ppm.

5.4.4.3 1-Dimethylamino-3-chlorpropan

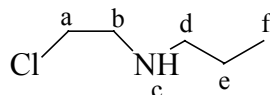


In einem Becherglas werden 21,95 g (138,85 mmol) (1-Chlorprop-3-yl)dimethylammoniumchlorid, 100 g Eis und 7,00 g (175,00 mmol) Kaliumhydroxid 5 min verrührt. Anschließend werden 100 ml Methylenchlorid zugesetzt. In einem Scheidetrichter wird die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase 3 mal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird vom Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Mittels einer Kurzwegdestille, dessen Kollektor auf -78°C gekühlt ist, wird die Substanz bei RT unter 4,6 mbar destilliert. Es werden 16,06 g (132,05 mmol) des Produkts als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 95,1 % erhalten.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,53$ (t, $J(\text{H-H}) = 6,6$ Hz, 2H, H_a); 2,34 (t, $J(\text{H-H}) = 6,7$ Hz, 2H, H_c); 2,16 (s, 6H, H_d); 1,86 (tt, $J(\text{H-H}) = 6,6$ Hz, $J(\text{H-H}) = 6,7$ Hz, 2H, H_b) ppm.

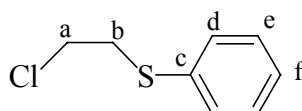
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 57,0$ (s, 1C, C_a); 45,8 (s, 2C, C_d); 43,4 (s, 1C, C_c); 31,0 (s, 1C, C_b) ppm.

5.4.4.4 1-Propylamino-2-chlorethan



In einem Becherglas werden g (138,85 mmol) eines Gemisches aus (1-Chloreth-2-yl)propylammoniumbromid und Propylammoniumbromid, 100 g Eis und 7,00 g (175,00 mmol) Kaliumhydroxid 5 min verrührt. Anschließend werden 100 ml Methylenchlorid zugesetzt. In einem Scheidetrichter wird die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase 3 mal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird vom Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Mittels einer Kurzwegdestille, dessen Kollektor auf -78 °C gekühlt ist, wird die Substanz bei RT unter 2,6 mbar destilliert. Es werden g (131,62 mmol) des Produkts als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 94,8 % erhalten.

5.4.4.5 1-Chlor-2-(phenylmerkpto)ethan



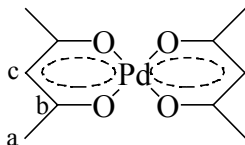
In einem Rundkolben werden 6,20 g (46,91 mmol) Natriumthiophenolat in 20 ml THF suspendiert. Es werden 7,00 g (48,81 mmol) 1-Brom-2-chlorethan bei RT zugegeben. Der Ansatz wird 2 d bei RT gerührt. Anschließend wird vom Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Unter 5,4 mbar wird das Rohprodukt fraktionierend destilliert. 2,90 g (16,74 mmol) Produkt wird bei 95 °C als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 35,8 % erhalten.

H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,48$ -7,30 (m, 5H, H_d , H_e , H_f); 3,67 (t, $J(\text{H-H}) = 8,1$ Hz, 2H, H_a); 3,27 (t, $J(\text{H-H}) = 8,1$ Hz, 2H, H_b) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 134,9$ (s, 1C, C_c); 130,8 (s, 2C); 129,6 (s, 2C); 127,6 (s, 1C, C_f); 42,9 (s, 1C, C_a); 36,6 (s, 1C, C_b) ppm.

5.4.5 Synthese metallorganischer Verbindungen

5.4.5.1 Palladiumbisacetylacetonat

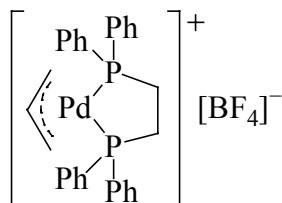


In einem Rundkolben werden 2,05 g (11,56 mmol) Palladiumchlorid und 1,44 g (2,46 mmol) Natriumchlorid in 100 ml Wasser gelöst und auf 60 °C erhitzt. Es wird eine dunkel rote Lösung erhalten. Nach 15 min werden 100 ml Methanol und 2,35 g (23,47 mmol) Acetylaceton zugesetzt. Nach 5 min fällt ein gelber Feststoff aus. Dann werden 40 ml einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lsg. (1,29 g, 32,00 mmol) in 4 gleich großen Portionen in einem Abstand von 2 min zugegeben. Die Lösung wird zunehmend farbloser und es fällt deutlich mehr gelber Feststoff aus. Es wird noch 1 h bei 60 °C bis zur Vollständigkeit der Reaktion gerührt. Anschließend wird abgekühlt und 200 ml Wasser zugesetzt. Der Feststoff wird vom Lösungsmittel abfiltriert, mit 100 ml Wasser, 3 mal 7 ml Ethanol und 30 ml Diethylether gewaschen. Selbiger wird in Methylenchlorid aufgenommen. Die Lösung wird vom schwarzen Palladium über eine Glasfritte, die mit Kieselgel überschichtet ist, abfiltriert. Das Lösungsmittel wird verdampft und das Rohprodukt aus einer Mischung aus jeweils 50 ml Ethanol und Methylenchlorid bei –20 °C umkristallisiert. Es werden 3,08 g (10,12 mmol) Produkt als gelber Feststoff in einer 87,5 %igen Ausbeute erhalten.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 5,36 (s, 2H, H_c); 2,01 (s, 12H, H_a) ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 99,7 (s, 2C, C_c); 23,5 (s, 4C, C_a) ppm.

5.4.5.2 Allyl[η^2 -bis(diphenylphosphino)ethan]palladium(tetrafluoroborat) 32



Unter einer Argonathmosphäre werden 218,2 mg (0,596 mmol) Allylpalladiumchloriddimer und 475,2 mg (1,202 mmol) dppe in 20 ml Methylenchlorid aufgelöst und 2 h bei RT gerührt. Anschließend werden 245,1 mg (1,259 mmol) Silbertetrafluoroborat bei RT zugegeben und weitere 15 min gerührt. Es fällt Silberchlorid als gelblich weißer Feststoff aus. Es wird über

eine Glasfritte, die mit Kieselgel gefüllt ist, vom Feststoff abfiltriert. Abschließend wird das Lösungsmittel verdampft. Es werden 583,0 mg (0,921 mmol) Produkt als weißer Feststoff in 77,3 %iger Ausbeute erhalten.

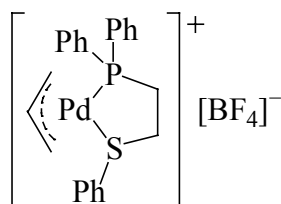
^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,59-7,48 (m, br, 20H, arylisch); 5,78 (m, 1H, allylisch); 4,91 (m, 2H, allylisch); 3,36 (m, 2H, allylisch); 2,67 (m, 2H, alkylisch) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 133,5 (s, arylisch); 133,2 (s, arylisch); 133,0 (s, arylisch); 124,2 (s, allylisch); 62,3 (s, allylisch); 27,9 (s, allylisch) ppm.

^{31}P -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): δ = 52,5 (s, 1P) ppm.

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): δ = -151,6 (s, 4F) ppm.

5.4.5.3 Allyl[η^2 -1-dipbenylphosphino-2-(phenylmerkpto)ethan]palladium(tetrafluoroborat) 33



Unter einer Argonathmosphäre werden 193,8 mg (0,530 mmol) Allylpalladiumchloriddimer und 340,9 mg (1,059 mmol) 1-Dipbenylphosphino-2-(phenylmerkpto)ethan in 20 ml Methylchlorid aufgelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend werden 206,1 mg (1,059 mmol) Silbertetrafluoroborat bei RT zugegeben und weitere 15 min gerührt. Es fällt Silberchlorid als gelblich weißer Feststoff aus. Es wird über eine Glasfritte, die mit Kieselgel gefüllt ist, vom Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird verdampft und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Es werden 425,1 mg (0,764 mmol) Produkt als weißer Feststoff in 72,1 %iger Ausbeute erhalten.

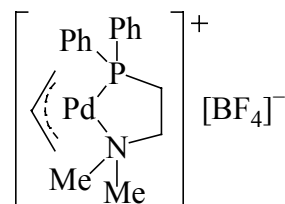
^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,53-7,42 (m, br, 15H, arylisch); 5,78 (m, 1H, allylisch); 4,93 (m, 1H, allylisch); 4,59 (m, 1H, allylisch); 3,66 (m, 1H, allylisch); 3,35-3,3,04 (m, 3H, allylisch, alkylisch); 2,67 (m, 2H, alkylisch) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 133,7-133,2 (4s, arylisch); 131,2 (s, arylisch); 130,5 (s, arylisch); 130,1 (s, arylisch); 129,1 (s, arylisch); 123,9 (s, allylisch) ppm.

^{31}P -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): δ = 50,0 (s, 1P) ppm.

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): δ = -151,6 (s, 4F) ppm.

5.4.5.4 Allyl[η^2 -1-dipbenylphosphino-2-(dimethylamino)ethan]palladium(tetrafluoroborat) 34



Unter einer Argonathmosphäre werden 291,6 mg (0,797 mmol) Allylpalladiumchloriddimer und 409,2 mg (1,594 mmol) 1-Dipbenylphosphino-2-(dimethylamino)ethan in 20 ml Methylenchlorid aufgelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend werden 310,3 mg (1,594 mmol) Silbertetrafluoroborat bei RT zugegeben und weitere 15 min gerührt. Es fällt Silberchlorid als gelblich weißer Feststoff aus. Es wird über eine Glasfritte, die mit Kieselgel gefüllt ist, vom Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird verdampft und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Es werden 544,0 mg (1,108 mmol) Produkt als weißer Feststoff in 69,5 %iger Ausbeute erhalten.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,61-7,49 (m, br, 10H, arylisch); 5,82 (m, 1H, allylisch); 4,80 (m, 1H, allylisch); 4,00-3,90 (m, 2H, allylisch); 3,07 (s, 3H, alkylich); 2,95 (s, 3H, alkylich); 2,88-2,65 (m, br, 5H, allylisch, alkylich) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 133,2 (s, arylisch); 129,8 (s, arylisch); 123,9 (s, allylisch) ppm.

^{31}P -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): δ = 39,9 (s, 1P) ppm.

^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3): δ = -151,6 (s, 4F) ppm.

5.4.6 Katalytische Versuche

5.4.6.1 Versuche des Kapitels 3.2.1.1 mit $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

Unter einer Argonathmosphäre werden in einem Schlenkrohr 14,6 mg (0,05 mmol) $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und 705,4 mg $n\text{-Bu}_2\text{O}$ als internem Standard eingewogen und mit 5,0 ml Acrylsäuremethylester in einen 40 ml Glasautoklaven überführt. Bei 0 °C werden 0,06 mmol Säure und nach 2 Minuten 102,8 mg (0,5 mmol) 2,5-Di-*t*-butylphenol zugegeben. Nach weiteren 3 Minuten werden weitere 17,5 ml Acrylsäuremethylester zugegeben, so daß die Zugabe an Acrylsäuremethylester insgesamt 22,5 ml (21,48 g, 250 mmol) beträgt. Anschließend wird Wasserstoff aufgepreßt und der Ansatz mit Hilfe eines Ölbadess mit

Rührvorrichtung temperiert. Die Proben werden durch ein Septum entnommen, mit ca. 200 μ l einer Lösung aus 1 g Triphenylphosphin in 10 ml Dichlormethan versetzt und gaschromatographisch analysiert.

5.4.6.2 Versuche des Kapitels 3.2.1.2 mit weiteren Rhodiumkatalysatoren

Unter einer Argonathmosphäre werden in einem Schlenkrohr 0,10 mmol Katalysator in 4,6 ml (4,3 g, 50 mmol) Acrylsäuremethylester gelöst, mit den entsprechenden Additiven wie AgBF_4 oder $[\text{HOEt}_2][\text{BF}_4]$ versetzt und 15 Minuten bei RT gerührt. Anschließend wird der Ansatz 24 h mit Hilfe eines Ölbad mit Rührvorrichtung auf 80 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch Kühlen mit einer Mischung aus Aceton / Trockeneis abgebrochen. Der gesamte Reaktionsansatz wird mit wäßriger Na_2CO_3 -Lösung neutralisiert, mit ca. 1ml *n*-Bu₂O als internem GC-Standard versetzt und in Et₂O aufgenommen. Eine Probe der etherischen Phase wird mittels GC analysiert.

5.4.6.3 Versuche der Kapitel 3.2.2 bis 3.2.4

Unter einer Argonathmosphäre werden in einem Schlenkrohr 0,10 mmol Katalysator in 4,6 ml (4,3 g, 50 mmol) Acrylsäuremethylester gelöst, mit den entsprechenden Additiven wie AgBF_4 oder $[\text{HOEt}_2][\text{BF}_4]$ versetzt und 15 Minuten bei RT gerührt. Anschließend wird der Ansatz 24 h mit Hilfe eines Ölbad mit Rührvorrichtung auf 80 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch Kühlen mit einer Mischung aus Aceton / Trockeneis abgebrochen. Der gesamte Reaktionsansatz wird mit wäßriger Na_2CO_3 -Lösung neutralisiert, mit ca. 1ml *n*-Bu₂O als internem GC-Standard versetzt und in Et₂O aufgenommen. Eine Probe der etherischen Phase wird mittels GC analysiert.

5.4.6.3 Versuche der Kapitel 3.3 bis 3.6 mit Palladiumkatalysatoren

5.4.6.3.1 Einphasige Versuche mit einmaliger Probenentnahme

Unter einer Argonathmosphäre in ein Schlenkrohr werden nacheinander die erforderlichen Mengen Ligand, Säure und bei Bedarf Additive wie ionische Zusätze oder Lösungsmittel eingewogen. Dieses Gemisch wird mit Acrylsäuremethylester aufgenommen und mit einer Spritze in ein weiteres Schlenkrohr mit einer Lösung bestehend aus $\text{Pd}(\text{acac})_2$ in Acrylsäure-

methylester überführt. Es wird noch 3 mal mit Acrylsäuremethylester nachgewaschen, so daß die Zugabe an Acrylsäuremethylester insgesamt 4,6 ml (4,3 g, 50 mmol) beträgt. Der Ansatz wird 15 min (gemessen vom ersten Moment der Zugabe) bei RT gerührt. Zur Durchführung der Katalyse wird das Reaktionsgefäß in ein temperiertes Ölbad (meist 80 °C) mit Rührvorrichtung getaucht. Die Reaktion wird durch Kühlen mit einer Mischung aus Aceton / Trockeneis abgebrochen. Der gesamte Reaktionsansatz wird mit wäßriger Na₂CO₃-Lösung neutralisiert, mit ca. 1ml *n*-Bu₂O als internem GC-Standard versetzt und in Et₂O aufgenommen. Eine Probe der etherischen Phase wird mittels GC analysiert.

5.4.6.3.2 Einphasige Versuche mit mehrfacher Probenentnahme (Langzeit-Untersuchungen)

Unter einer Argonathmosphäre werden in einem Schlenkrohr nacheinander die erforderlichen Mengen Ligand, [HOEt₂][BF₄] und bei Bedarf 8,6 g [BMIM][BF₄] eingewogen. Dieses Gemisch wird mit Acrylsäuremethylester aufgenommen und mit einer Spritze in ein weiteres Schlenkrohr mit einer Lösung bestehend aus 6,1 mg (0,02 mmol) Pd(acac)₂, Acrylsäuremethylester und 800 mg Dimethylglutarat als internem Standard überführt. Es wird noch 3 mal mit Acrylsäuremethylester nachgewaschen, so daß die Zugabe an Acrylsäuremethylester insgesamt 9,2 ml (8,6 g, 100 mmol) beträgt. Der Ansatz wird 15 min (gemessen vom ersten Moment der Zugabe) bei RT gerührt. Zur Durchführung der Katalyse wird das Reaktionsgefäß in ein auf 80 °C temperiertes Ölbad mit Rührvorrichtung getaucht. Weitere Zugabe von jeweils 0,14 mmol [HOEt₂][BF₄] erfolgt nach 6, 12, 24, 81 und 103 h und von 4,6 ml (4,3 g, 50 mmol) Acrylsäuremethylester erfolgt nach 103 h. Die Probenentnahme wird mit einer Spritze über ein Septum durchgeführt. Die Proben werden mit wäßriger Na₂CO₃-Lösung neutralisiert und in Et₂O aufgenommen. Anschließend werden sie sofort mittels GC analysiert oder im Eisschrank aufbewahrt.

5.4.6.3.3 Einphasige Versuche mit mehrfacher Probenentnahme (Produktinhibierung)

Unter einer Argonathmosphäre werden in einem Schlenkrohr nacheinander 70,7 mg (0,35 mmol) PBu₃ und 89,0 mg (0,55 mmol) [HOEt₂][BF₄] eingewogen. Dieses Gemisch wird mit Acrylsäuremethylester aufgenommen und mit einer Spritze in ein weiteres Schlenkrohr mit einer Lösung bestehend aus 10,7 mg (0,035 mmol) Pd(acac)₂ und Acrylsäuremethylester *n*-Bu₂O als internem Standard überführt. Es wird noch 3 mal mit Acrylsäuremethylester nachgewaschen, so daß die Zugabe an Acrylsäuremethylester insgesamt 16,7 ml (15,1 g,

175 mmol) beträgt. Der Ansatz wird 15 min (gemessen vom ersten Moment der Zugabe) bei RT gerührt. Die Hälfte der Lösung wird mit einer Spritze in ein drittes Schlenkrohr mit 3,1 g (18 mmol) Adipinsäuremethylester überführt. Zur Durchführung der Katalyse werden die beiden Reaktionsgefäße in ein auf 70 °C temperiertes Ölbad mit Rührvorrichtung getaucht. Die Probenentnahme wird mit einer Spritze über ein Septum durchgeführt. Die Proben werden mit wäßriger Na₂CO₃-Lösung neutralisiert und in Et₂O aufgenommen. Anschließend werden sie sofort mittels GC analysiert oder im Eisschrank aufbewahrt.

5.4.6.3.4 Zweiphasige Rezyklierungsversuche

Unter einer Argonathmosphäre werden in einem Schlenkrohr nacheinander die erforderlichen Mengen Ligand, [HOEt₂][BF₄] und 4,3 g [BMIM][BF₄] eingewogen. Dieses Gemisch wird mit Acrylsäuremethylester aufgenommen und mit einer Spritze in ein weiteres Schlenkrohr mit einer Lösung bestehend aus 6,1 mg (0,02 mmol) Pd(acac)₂ in Acrylsäuremethylester überführt. Es wird noch 3 mal mit Acrylsäuremethylester nachgewaschen, so daß die Zugabe an Acrylsäuremethylester insgesamt 4,6 ml (4,3 g, 50 mmol) beträgt. Der Ansatz wird 15 min (gemessen vom ersten Moment der Zugabe) bei RT gerührt. Anschließend werden 20 ml Toluol zugesetzt. Zur Durchführung der Katalyse wird das Reaktionsgefäß 1 h in ein temperiertes Ölbad mit Rührvorrichtung getaucht. Die Reaktion wird durch Kühlen mit einer Mischung aus Aceton / Trockeneis abgebrochen. Anschließend wird die org. Phase abgetrennt, mit wäßriger Na₂CO₃-Lösung neutralisiert, mit ca. 1 ml *n*-Bu₂O als internem GC-Standard versetzt und eine Probe dieser Phase wird mittels GC analysiert. Die ionische Katalysatorphase wird mit 4,6 ml (4,3 g, 50 mmol) Acrylsäuremethylester, 19,4 mg (0,4 mmol) [HOEt₂][BF₄] und 20 ml Toluol versetzt und erneut 1 h auf 80 °C erhitzt. Entsprechend diesem Vorgehen werden 4 Zyklen durchgeführt.

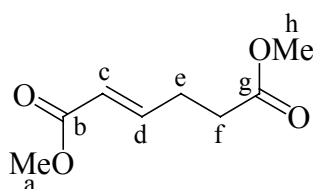
5.4.6.3.5 Kontinuierliche, zweiphasige Versuche

Unter einer Argonathmosphäre werden in einem Schlenkrohr nacheinander die erforderlichen Mengen (0,2 mmol) Ligand, [HOEt₂][BF₄] und 3,0 ml [BMIM][BF₄] eingewogen. Dieses Gemisch wird mit 1 ml Acrylsäuremethylester aufgenommen und mit einer Spritze in ein weiteres Schlenkrohr mit 6,1 mg (0,02 mmol) Pd(acac)₂ überführt. Es wird noch 3 mal mit insgesamt 1 ml Acrylsäuremethylester nachgewaschen. Der Ansatz wird mit einer Spritze in den Reaktor überführt, wobei wieder 3 mal mit insgesamt 1 ml Acrylsäuremethylester

nachgewaschen wird. Anschließend werden 20 g Glaskugeln mit einem Durchmesser von 2 mm in den Reaktor gegeben. Der Ansatz wird nach 45 min (gemessen vom ersten Moment der Zugabe der sauren Lösung zum Katalysator) in ein auf 80 °C temperiertes Ölbad getaucht. Über die Reaktionszeit wird eine Lösung aus 40 ml Acrylsäuremethylester, 60 ml Toluol, 4 ml *n*-Bu₂O als internem Standard und 2,4 ml [HOEt₂][BF₄] in den Reaktor gepumpt. Die Probenentnahme erfolgt mit Hilfe eines Überlaufs ½-stündlich, wobei die Proben mit einer wässrigen Na₂CO₃-Lösung neutralisiert und mittels GC analysiert werden.

5.4.7 Synthese der MA-Dimere

5.4.7.1 trans- Δ^2 -Dimethyldihydromuconat 1

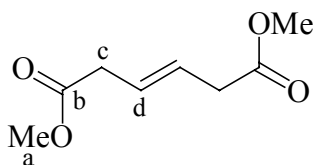


Das trans- Δ^2 -Dimethyldihydromuconat **1** wird bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäuremethylester in > 90 %iger Selektivität gebildet.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 6,88 (dt, $J^3(\text{H-H})$ = 12,9 Hz, $J^3(\text{H-H})$ = 6,6 Hz, 1H, H_d); 5,79 (d, $J^3(\text{H-H})$ = 12,9 Hz, 1H, H_c); 3,67 (s, 3H, H_a); 3,62 (s, 3H, H_h); 2,42 (m, br, 4H, H_e, H_f) ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 172,9 (s, 1C, C_b); 167,0 (s, 1C, C_g); 147,1 (s, 1C, C_c); 122,0 (s, 1C, C_d); 52,0 (s, 3C, C_a); 51,7 (s, 3C, C_h); 32,4 (s, 1C, C_e); 27,3 (s, 1C, C_f) ppm.

7.4.7.2 trans- Δ^3 -Dimethyldihydromuconat 2



In einem Rundkolben werden 1,00 g (6,92 mmol) trans- Δ^3 -Dihydromuconsäure in 20 ml Methanol vorgelegt. Es werden 2 ml (50 %ig) methanolische Bortrifluorid-Lsg. bei RT zugegeben. Der Ansatz wird 5 min zur Siedehitze erwärmt. Nach dem Abkühlen wird Wasser zugesetzt und das Produkt 3 mal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Der Ansatz wird

unter 3,8 mbar destillativ aufgearbeitet. Bei 100 °C werden 0,91 g (5,21 mmol) des Produkts als farblose Flüssigkeit in einer 76,4 %igen Ausbeute erhalten.

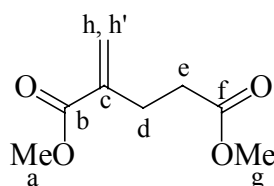
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 5,68 (s, 2H, H_d); 3,73 (s, 6H, H_a); 3,20 (s, 4H, H_c) ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 177,6 (s, 2C, C_b); 126,9 (s, 2C, C_d); 52,9 (s, 2C, C_a); 37,7 (s, 2C, C_c) ppm.

5.4.7.3 Isomerisierung des trans- Δ^3 -Dimethyldihydromuconats 2

Unter einer Argonathmosphäre werden 0,20 g (1,16 mmol) trans- Δ^3 -Dimethyldihydromuconat **2** in 2 ml Benzol gelöst. Es werden 50 mg (0,043 mmol) Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium bei RT zugegeben. Der Ansatz wird 24 h auf 80 °C erhitzt. Nach 10 min färbt sich die Lösung rot. Proben des Ansatzes werden ohne weitere Aufarbeitung der GC-Analytik unterzogen.

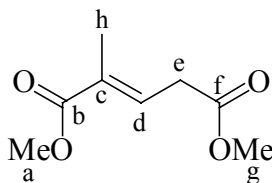
5.4.7.4 Dimethyl-2-methylenglutarat 7



Unter einer Argonathmosphäre werden 1,00 g (13,84 mmol) MA vorgelegt. Es werden 0,50 g (2,48 mmol) Tributylphosphin bei RT zugegeben. Der Ansatz wird 1 h gerührt. Hierbei erwärmt sich die Mischung in den ersten 10 min deutlich. Anschließend wird das Substrat verdampft, und der Rückstand unter 3,8 mbar destillativ aufgearbeitet. Bei 100 °C werden 0,85 g (4,34 mmol) des Produkts als farblose Flüssigkeit in einer 71,3 %igen Ausbeute erhalten.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 6,04 (s, 1H, H_h); 5,47 (s, 1H, H_{h'}); 3,61 (s, 3H, H_a); 3,52 (s, 3H, H_g); 2,49 (t, $J^3(\text{H-H}) = 7,5$ Hz, 2H, H_d); 2,38 (t, $J^3(\text{H-H}) = 7,5$ Hz, 2H, H_e) ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 173,2 (s, 1C, C_b); 167,2 (s, 1C, C_f); 139,1 (s, 1C, C_h); 126,0 (s, 1C, C_c); 52,0 (s, 1C, C_a); 51,7 (s, 1C, C_g); 33,1 (s, 1C, C_d); 27,6 (s, 1C, C_e) ppm.

5.4.7.5 Isomerisierung des Dimethyl-2-methylenglutarats **7****zum Δ^2 -Dimethyl-2-methyl-2-pentendioat **5****

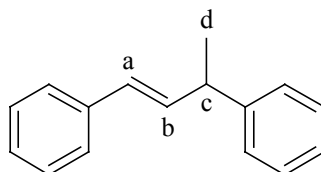
Unter einer Argonathmosphäre werden 0,20 g (1,16 mmol) Dimethyl-2-methylenglutarat **7** in 2 ml Benzol gelöst. Es werden 50,0 mg (0,043 mmol) Tetrakis(triphenylphosphino)palladium und 20,0 mg (0,124 mmol) Tetraflourborsäure-Etherat bei RT zugegeben. Der Ansatz wird 24 h auf 80 °C erhitzt. Mit 92,3 %iger Selektivität wird das *trans*-Dimethyl-2-methylpent-2-endioat **5** gebildet. Eine Probe des Ansatzes wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und der GC-Analytik unterzogen.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 6,86 (t, $J^3(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 1H, H_d); 3,69 (s, 3H, H_a); 3,65 (s, 3H, H_g); 3,16 (d, $J^3(\text{H-H}) = 6,9$ Hz, 2H, H_e); 1,79 (s, 3H, H_h) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 173,5 (s, 1C, C_b); 171,2 (s, 1C, C_f); 133,2 (s, 1C, C_d); 130,9 (s, 1C, C_c); 52,5 (s, 1C, C_a); 52,3 (s, 1C, C_g); 34,4 (s, 1C, C_e); 13,1 (s, 1C, C_h) ppm.

5.4.8 Dimer und Codimer von Styrol

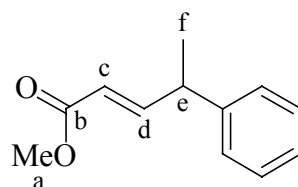
5.4.8.1 Dimer von Styrol **37**



Das Dimer **37** wird bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Styrol in > 90 %iger Selektivität gebildet.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,69-7,42 (m, br, 11 H, arylisch, H_b); 6,67 (d, J^3 (H-H) = 3,5 Hz, 1H, H_a); 3,94 (m, br, 1H, H_c); 1,71 (d, J^3 (H-H) = 6,3 hz, 3H, H_d) ppm.

5.4.8.2 Codimer **38** von Acrylsäuremethylester und Styrol

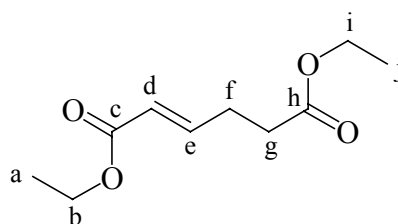


Das Codimer **38** wird bei der Palladium-katalysierten Codimerisierung von Acrylsäuremethylester mit Styrol gebildet.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,47-7,26 (m, br, 6 H, arylisch, H_d); 5,94 (d, J^3 (H-H) = 15,6 Hz, 1H, H_c); 3,79 (s, 3H, H_a); 3,70 (m, br, 1H, H_e); 1,51 (d, J^3 (H-H) = 6,9 hz, 3H, H_f) ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 167,6 (s, 1C, C_b); 153,4 (s, 1C, C_d); 129,2, 129,0, 127,8, 127,3 (s, je 1C, arylisch); 120,2 (s, 1C, C_c); 51,9 (s, 1C, C_a); 42,5 (s, 1C, C_e); 20,7 (s, 1C, C_f); ppm.

5.4.9 Dimer des Acryläureethylesters (trans- Δ^2 -Diethyldihydromuconat **39**)



Das trans- Δ^2 -Diethyldihydromuconat **39** wird bei der Palladium-katalysierten Dimerisierung von Acrylsäureethylester in > 90 %iger Selektivität gebildet.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6,88$ (dt, $J^3(\text{H-H}) = 15,9$ Hz, $J^3(\text{H-H}) = 6,0$ Hz, 1H, H_e); 5,78 (d, $J^3(\text{H-H}) = 15,9$ Hz, 1H, H_d); 4,10 (m, 4H, H_b , H_i); 2,42 (m, br, 4H, H_f , H_g); 1,22 (s, 6H, H_a , H_j) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 172,7$ (s, 1C, C_c); 166,8 (s, 1C, C_h); 147,0 (s, 1C, C_e); 122,0 (s, 1C, C_d); 52,0 (s, 3C, C_a); 51,7 (s, 3C, C_b); 32,4 (s, 1C, C_f); 27,3 (s, 1C, C_g) ppm.

6 Spektrenanhang (GC-Spektren)

6.1 Isomerisierung von *trans*- Δ^3 -Dimethyldihydromuconat *trans*-2

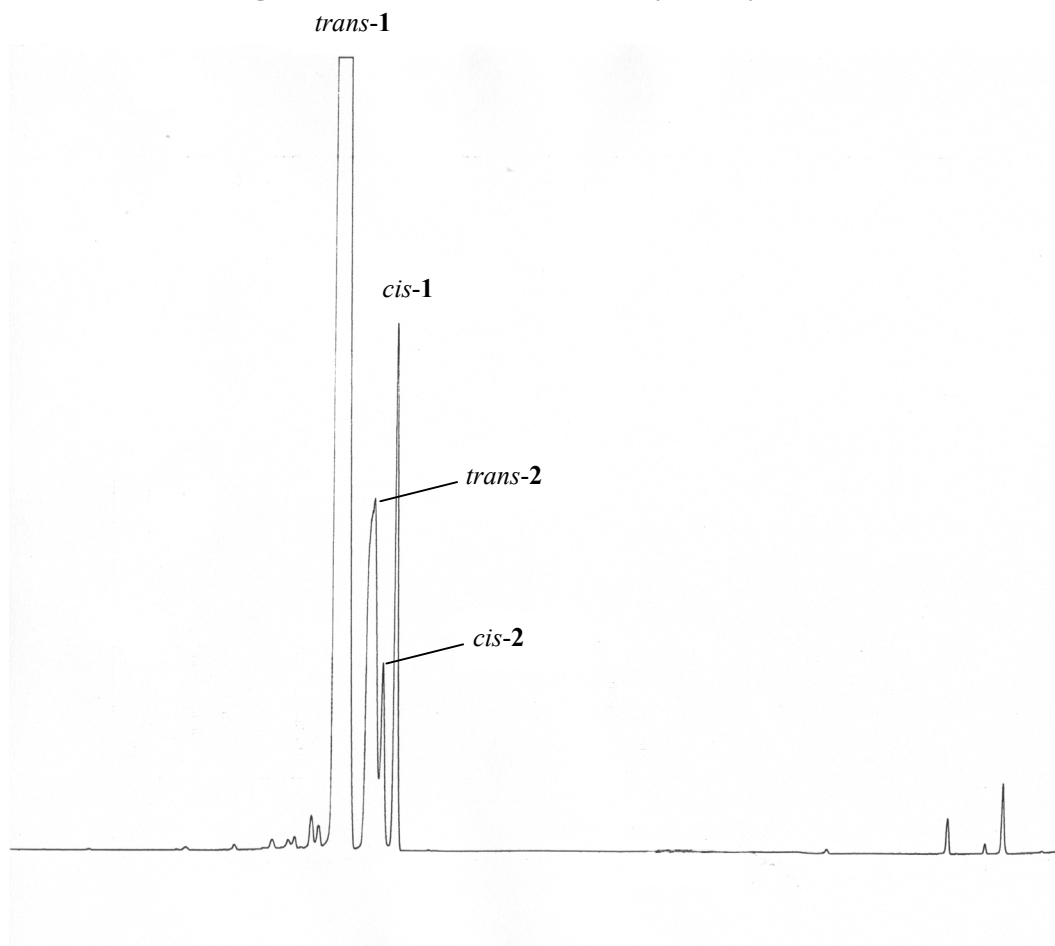


Abbildung 41: Isomerisierung von *trans*- Δ^3 -Dimethyldihydromuconat *trans*-2.

6.2 Isomerisierung von Dimethyl-2-methylenglutarat 7

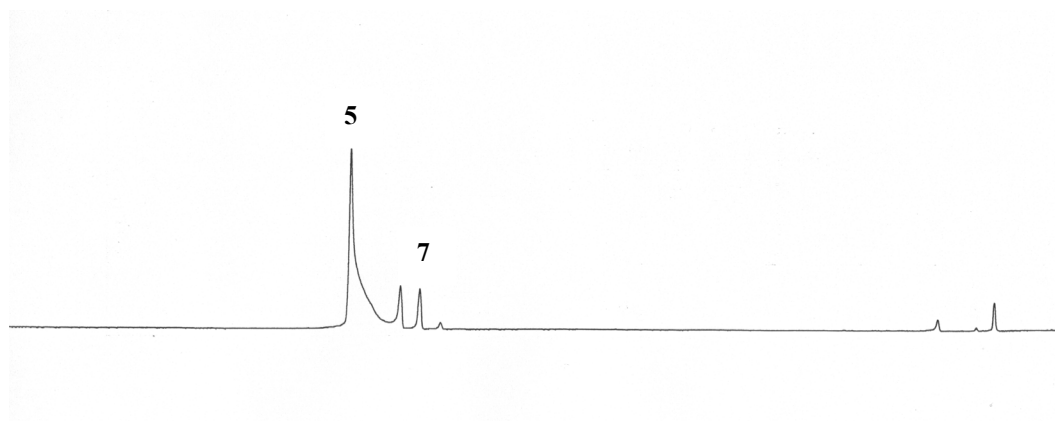


Abbildung 42: Isomerisierung von Dimethyl-2-methylenglutarat 7.

6.3 Dimerisierung von Acrylsäuremethylester unter Palladiumkatalyse

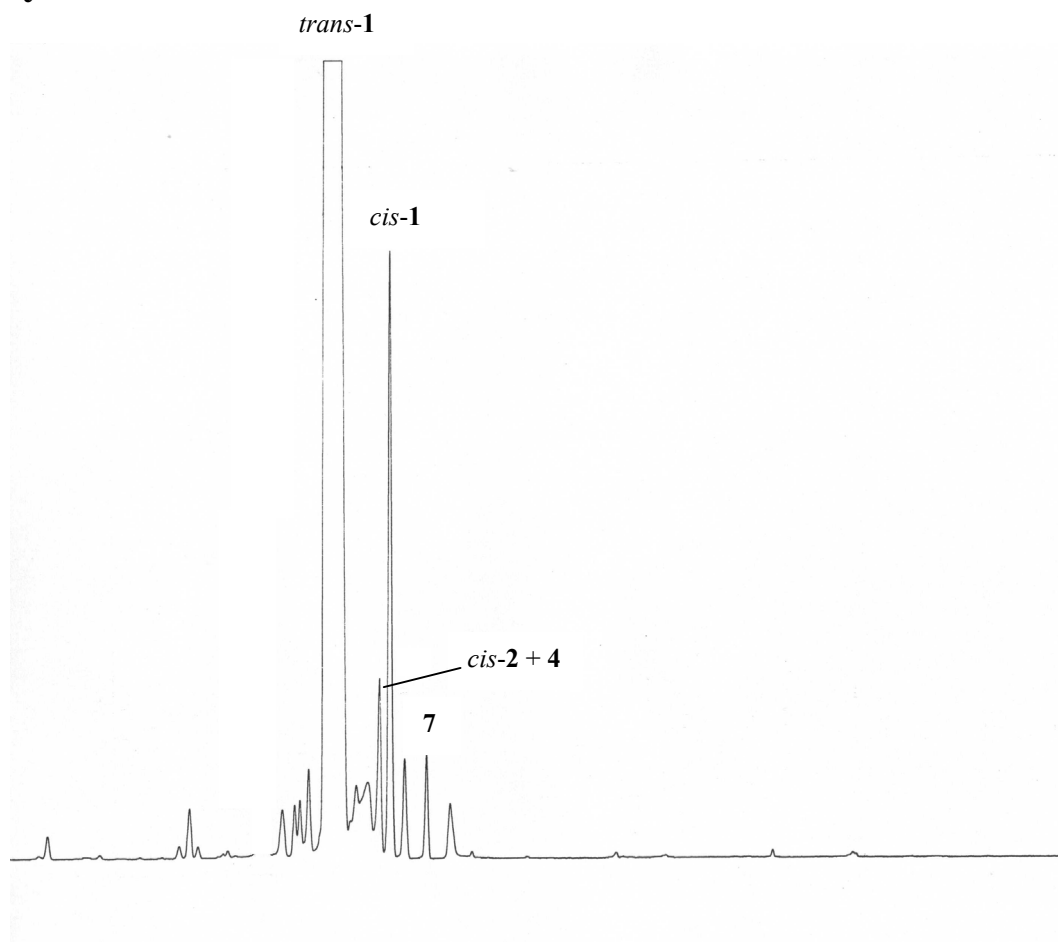


Abbildung 43: GC-Spektrum des Dimerengemischs einer Palladiumkatalyse.

Tabelle 23: Retentionszeiten einiger Dimere.

Verbindung	Bezeichnung	Retentionszeit
MUC	3	33,73 min
<i>trans</i> - Δ^2 -DHM	<i>trans</i> -1	31,33 min
Dimethyl-2-methylpent-2-endioat	5	30,70 min
<i>trans</i> - Δ^3 -DHM	<i>trans</i> -2	30,39 min
<i>cis</i> - Δ^3 -DHM + DMA	<i>cis</i> -2 + 4	30,23 min
<i>cis</i> - Δ^2 -DHM	<i>cis</i> -1	29,93 min
Dimethyl-3-methylpent-2-endioat	6	29,61 min
Dimethyl-2-methylglutarat	7	29,14 min

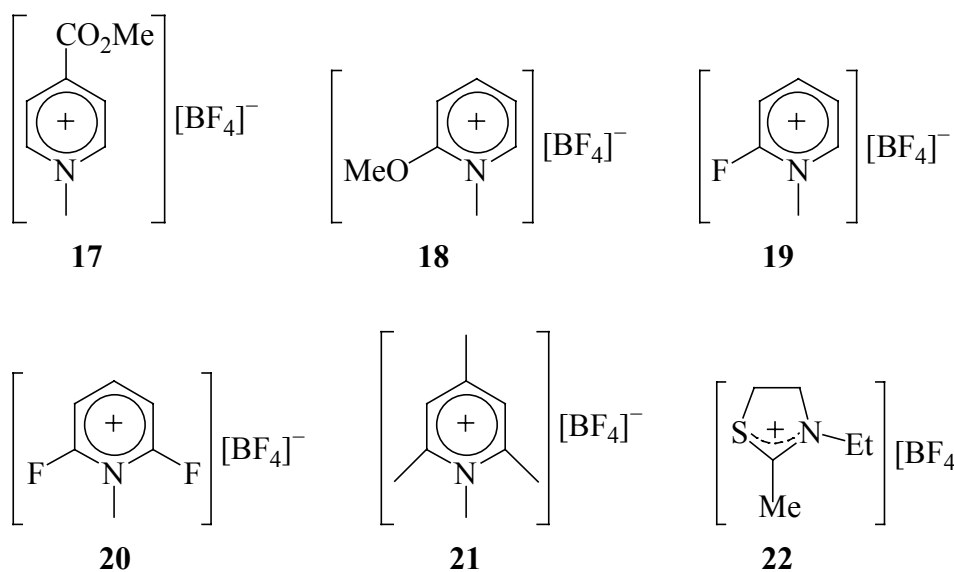
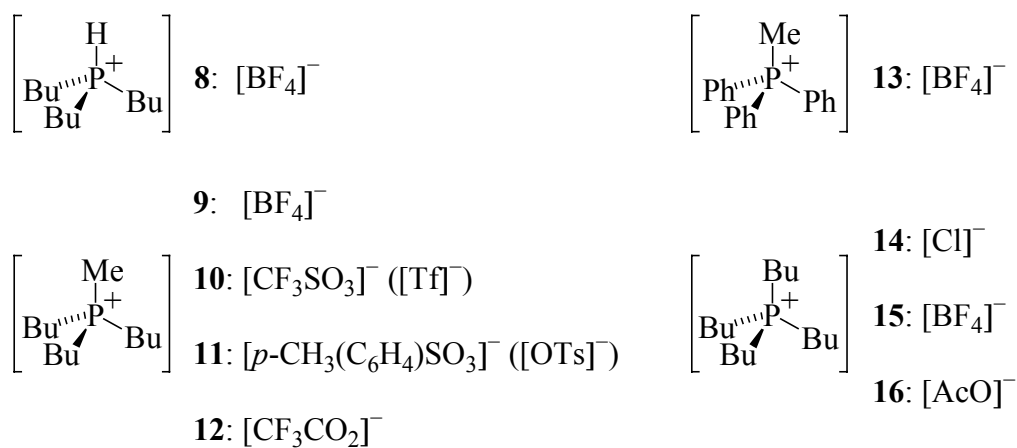
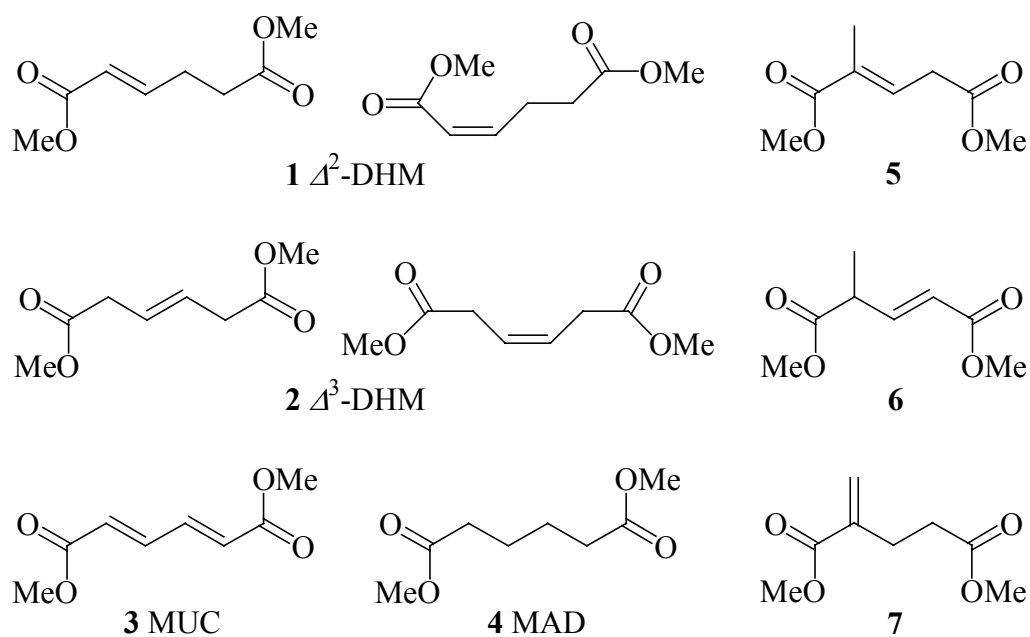
7 Literaturverzeichnis

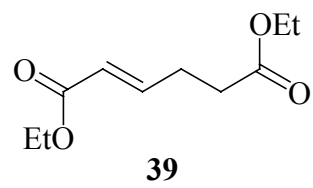
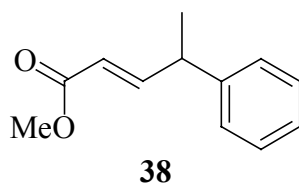
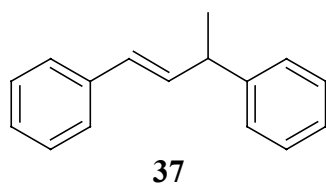
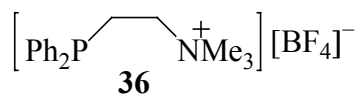
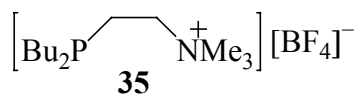
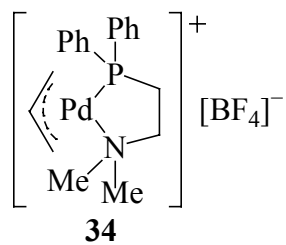
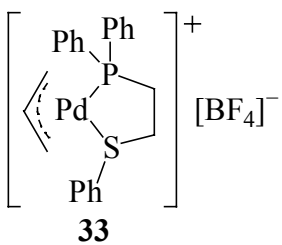
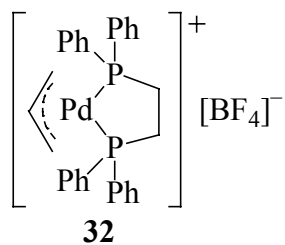
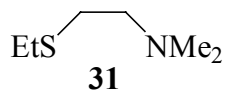
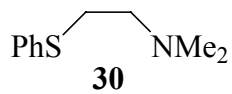
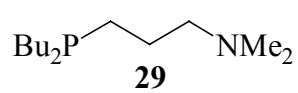
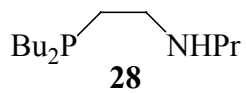
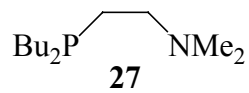
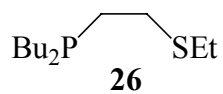
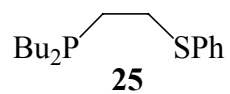
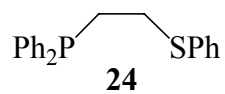
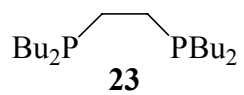
- ¹ W.A. Nugent, F.W. Hobbs, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5364.
- ² Ullman, „*Encyclopedia of Industrial Chemistry*“, Electronic Release, **2002**, 6. Edition, Stichworte: adipic acid / production.
- ³ G.L. Tembe, A.R. Bandyopadhyay, P.A. Ganeshpure, S. Satish, *Catal. Rev.-SCL. Eng.* **1996**, 38, 299-327.
- ⁴ a) I. Tkatchenko, P. Grenouillet, D. Neibecker, *French Patent* 2,524,341, **1983**; b) I. Tkatchenko, P. Grenouillet, D. Neibecker, *French Patent* 2,596,390, **1987**; c) I. Tkatchenko, P. Grenouillet, D. Neibecker, *U.S. Patent* 4,889,949, **1989**.
- ⁵ a) H. Oivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2002**, 1, 3484; b) C.M. Gordon, *Appl. Cat. A: General* **2001**, 222, 101; c) R. Sheldon, *Chem. Comm.*, 2001, 2399; d) P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3772; c) T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071.
- ⁶ Ullman, „*Encyclopedia of Industrial Chemistry*“, Electronic Release, **1998**, 6. Edition, Stichworte: acrylic acid and derivatives / production.
- ⁷ Du Pont, *U.S. Patent* 3,496,215, **1970**.
- ⁸ Monsanto, *Chem. Eng. News* **1984**, 18, 28-29.
- ⁹ W.A. Nugent, R.J. McKinney, *J. Mol. Catalysis* **1985**, 29, 65-75.
- ¹⁰ R.F. Heck, „*Palladium Reagents in Organic Syntheses*“, Academic Press, Orlando, **1985**.
- ¹¹ a) D. Kissling, K.O. Knackmass, H. Schicht, F. Winn, R. Schoellner, *J. Prakt. Chem.* **1973**, 315, 577; b) R. Schoellner, D. Kisslich, H. Schicht, H. Hossbach, *J. Prakt. Chem.* **1973**, 315, 829; c) D. Kisslich, W. Flock, O.U. Longer, R. Schoellner, *Z. Phys. Chem.* **1975**, 256, 80.
- ¹² M.G. Barlow, M.J. Bryant, R.N. Haszeldin, A.G. Mackie, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, 215.
- ¹³ H. Pracejus, H.J. Krause, G. Oehme, *Z. Chem.* **1980**, 20, 24.
- ¹⁴ G. Oehme, H. Paracejus, *J. Organomet. Chem.* **1987**, C 56, 320.
- ¹⁵ a) G. Wilke, K. Sperling, L. Stehling, *BRD Pat.* 3,336,391, **1985**; b) K. Sperlich, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **1983**.
- ¹⁶ T. Alderson, E.L. Jenner, R.V. Lindey, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5638.
- ¹⁷ R.J. McKinney, M.C. Colton, *Organometallics* **1986**, 5, 1080.
- ¹⁸ a) R. Sustmann, H.J. Jorning, T. Schupp, B. Patzke, *J. Mol. Catal.* **1993**, 85, 149; b) B. Patzke, R. Sustman, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 65..

- ¹⁹ a) M. Brookhart, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2777; b) E. Hauptmann, S. Sabo-Etienne, P.S. White, M. Brookhart, J.M. Garner, P.J. Fagan, J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8038.
- ²⁰ G.M. DiRenzo, P.S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6225-6234.
- ²¹ C. Elchenbroich, A. Salzer, „*Organometallchemie*“, Teubner, **1986**, Stuttgart, ISBN 3-519-03501-4.
- ²² I. Guibert, D. Neibecker, I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc. Commun.* **1989**, 1850-1852.
- ²³ F.-W. Grevels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* **1974**, *15*, 558-560.
- ²⁴ S.M. Pillai, M. Ravindranathan, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 353-399.
- ²⁵ K. Kawamoto, A. Tatani, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1971**, *44*, 1239-1243.
- ²⁶ V. Miebach, *Dissertation*, Universite Claude Bernard Lyon, **1997**.
- ²⁷ C. Amatore, E. Carré, A. Justand, M.A. M'Barki, *Organometallics* **1995**, *14*, 1818-1826.
- ²⁸ G. Oehme, H. Pracejus, *J. prakt. Chem.* **1980**, *322*, 798-808.
- ²⁹ D. Milstein, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4981-4991.
- ³⁰ A.N. Verernikov, A.I. Kuramshin, B.N. Solomonov, *Chem. Commun.* **1994**, 121.
- ³¹ G. Tian, H.W. Boone, B.M. Novak, *Makromolecules* **2001**, *34*, 7656.
- ³² a) K.R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351-356; b) K.R. Seddon, *Kinet. Catal.* **1996**, *37*, 693-697.
- ³³ a) W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 241-258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 222-329; b) W. Sundermeyer, *Chemie in unserer Zeit* **1967**, *1*, 150-157; c) S.V. Volkov, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 21-28.
- ³⁴ S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291-1298.
- ³⁵ I.-M. Herfort, H. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 27-31.
- ³⁶ a) F.H. Hurley, *U.S. Patent 2,446,331*, **1948** [*Chem. Abstr.* **1949**, *43*, P7645b]; b) F.H. Hurley, T.P. Wier, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207-212.
- ³⁷ a) H.L. Chum, V.R. Koch, L.L. Miller, R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3264-3265; b) J. Robinson, R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 323-327; c) J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263-1264.
- ³⁸ C.G. Swain, A. Ohno, D.K. Roe, R. Brown, T. Maugh, II, *J. Am. Soc.* **1969**, *89*, 2648-2649.
- ³⁹ a) T.B. Scheffler, C.L. Hussey, K.R. Seddon, C.M. Kear, P.D. Armitage, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2099-2100; b) T.M. Laher, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3247-3251; c) T.B. Scheffler, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1926-1932; d) P.B. Hitchcock, T.J.

- Mohammed, K.R. Seddon, J.A. Zora, C.L. Hussey, E.H. Ward, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *113*, L25-L26.
- ⁴⁰ a) D. Appleby, C.L. Hussey, K.R. Seddon, J.E. Turp, *Nature* **1986**, *323*, 614-616; b) A.J. Dent, K.R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 315-316.
- ⁴¹ J.A. Boon, J.A. Levisky, J.L. Pflug, J.S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480-486.
- ⁴² S.E. Fry, N.J. Pienta, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6399-6400.
- ⁴³ Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1715-1716.
- ⁴⁴ J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
- ⁴⁵ P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 207-209.
- ⁴⁶ a) P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168-1178; b) J.H. Davis, Jr., K.J. Forrester, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 1621-1622; c) J.H. Davis, Jr., K.J. Forrester, T. Merrigan, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 8955-8958.
- ⁴⁷ a) C.M. Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627-2638; b) P.A.Z. Suarez, S. Einloft, J.E.L. Dullius, R.F. de Souza, J. Dupont, *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1626-1639.
- ⁴⁸ a) D. Zim, R.F. de Souza, J. Dupont, A.L. Monteiro, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7071-7074; b) P.A.Z. Suarez, N.T. Rosa, S. Einloft, R.F. de Souza, Y.P. Dick, *Polymer Bull.* **1998**, *41*, 175-182; c) P.J. Dyson, D.J. Ellis, D.G. Parker, T. Welton, *Chem. Commun.* **1999**, 25-26.
- ⁴⁹ C.M. Gordon, A.J. McLean, *Chem. Commun.* **2000**, 1395.
- ⁵⁰ D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4164.
- ⁵¹ S. Forsyth, J. Golding, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1753.
- ⁵² A.E. Visser, R.P. Syatloski, R.D. Rogers, *Green Chem.* **2000**, *2*, 1.
- ⁵³ a) T. Jeffery, *Chem. Commun.* **1984**, 1287; b) T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2667; c) T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3051; d) T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *52*, 10113.
- ⁵⁴ D.E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett* **1996**, 1091-1092.
- ⁵⁵ a) V.P.W. Böhm, W.A. Herrmann, *Chem. Euro. J.* **2000**, *6*, 1017; b) W.A. Herrmann, V.P.W. Böhme, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 141.
- ⁵⁶ L. Xu, W. Chen, J. Xiao, *Organometallics* **2000**, *19*, 1123.
- ⁵⁷ V. Carlò, A. Nacci, L. Lopez, N. Mannarini, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 8973.
- ⁵⁸ A. J. Carmichael, M.J. Earle, J.D. Holbrey, P.B. McCormac, K.R. Seddon, *Organic Lett.* **1999**, *Vol. 1*, A-C.

- ⁵⁹ L. Xu, W. Chen, J. Ross and J. Xiao, *Organic Lett.* **2001**, 3, 295.
- ⁶⁰ S.M. Silva, P.A.Z. Suarez, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polymer Bull.* **1998**, 40, 401.
- ⁶¹ J.E.L. Dullius, P.A.Z. Suarez, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A.D. Cian, *Organometallics* **1998**, 17, 815-819.
- ⁶² D. Zim, R.F. de Souza, J. Dupont, A.L. Monteiro, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7071-7074.
- ⁶³ E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tauoka, *Green Chem.* **2001**, 3, 76.
- ⁶⁴ W. Chen, L. Xu, C. Chatterton, J. Xiao, *Chem. Commun.* **1999**, 1247.
- ⁶⁵ S. Toma, B. Gotov, I. Kmentova, E. Solcaniova, *Green Chem.* **2001**, 2, 151.
- ⁶⁶ C. de Bellefon, E. Pollet and P. Grenouillet, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, 145, 121.
- ⁶⁷ C.J. Mathews, P.J. Smith, T. Welton, *Chem. Commun.* **2000**, 1249.
- ⁶⁸ J. Sirieix, M. Oberberger, B. Betzmeier, P. Knochel, *Synlett.* **2000**, 11, 1613.
- ⁶⁹ S.T. Handy, X. Zhang, *Org. Lett.* **2001**, 3, 233.
- ⁷⁰ J. Dupont, P.A.Z. Suarez, A.P. Umpierre, R.F.J. de Souza, *Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 293.
- ⁷¹ B. Cornils, W.A. Herrmann, „*Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*“, Wiley-VCH, **1998**, Weinheim, ISBN 3-527-29478-3.
- ⁷² Rhône-Poulenc Recherche (E. Kuntz), FR 2.314.910 (**1975**).
- ⁷³ R.G. da Rosa, L. Martinelli, L.H.M. da Silva, W. Loh, *Chem. Commun.* **2000**, 33.
- ⁷⁴ a) Z. Jin, Y. Zheng, B. Fell, *J. Mol. Cat. A: Chemical* **1997**, 116, 55; b) R. Chen, X. Liu, Z. Jin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 571, 201; c) S.J. McLain, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6355; d) F. Sieber, P. Wentworth, J.D. Toker, A.D. Wentworth, W.A. Metz, N.N. Reed, K.D. Janda, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5188.
- ⁷⁵ E. Valls, J. Suades, *Organometallics* **1999**, 18, 5475.
- ⁷⁶ W.S. Brayant, J.W. Jones, P.E. Mason, I. Guzei, A.L. Rheingold, F.R. Fronczek, D.S. Nagvekov, H.W. Gibson, *Org. Lett.* **1999**, 7, 1001.
- ⁷⁷ P. W. Atkins, „*Physikalische Chemie*“, VCH, Weinheim, 2. Aufl., **1990**.
- ⁷⁸ P.B. Dias, M.E.M. de Piedade, J.A.M. Simoes, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135/136, 737.
- ⁷⁹ C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 314.
- ⁸⁰ I. Tkatchenko, mündliche Mitteilung.
- ⁸¹ J. Howarth, K. Hanlon, D. Fayne, P. McCormac, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3097-3100.
- ⁸² a) Autorenkollektiv, *Organikum*, 17. Auflage, VEB Berlin, **1988**; b) D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, „*Purification of Laboratory Chemicals*“, 2. Auflage, Pergamon, **1980**.
- ⁸³ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „*Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*“, 4. Auflage, Thime Verlag Stuttgart, **1991**.





Lebenslauf

Jörg Zimmermann

geboren am 25.03.1973 in Oberbieber-Neuwied / Bundesrepublik Deutschland

Studium

1999 - 2002

Promotion

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie,
Rheinisch Westfälisch Technische Hochschule Aachen
Betreuer: Prof. Keim / Dr. Wasserscheid

1999

Diplom

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie,
Rheinisch Westfälisch Technische Hochschule Aachen
Betreuer: Prof. Keim / Dr. Wasserscheid

1995-1999

Hauptstudium

Rheinisch Westfälisch Technische Hochschule Aachen

1992-1995

Grundstudium

Rheinisch Westfälisch Technische Hochschule Aachen

Schule

1983-1992

Abitur

Martin Butzer Gymnasium, Dierdorf, Rheinland-Pfalz

1979-1983

Grundschule, Puderbach, Rheinland-Pfalz