

Ein Kartuschen-System für die metallorganische Katalyse: sequenzielle Katalyse und Stofftrennung mit überkritischem CO₂ zur Kontrolle der Löslichkeit**

Maurizio Solinas, Jingyang Jiang, Othmar Stelzer† und Walter Leitner*

Die homogene metallorganische Katalyse^[1] gewinnt als Synthesemethode in der Feinchemie sowie in der pharmazeutischen Forschung und Produktion immer weiter an Bedeutung; folglich steigt der Bedarf an effizienten Separierungstechniken, die die Reinisolierung von Produkten und das Katalysatorrecycling ermöglichen.^[2,3] Vielversprechend sind in diesem Zusammenhang regulierbare Systeme, bei denen ein definiertes Substitutionsmuster in der Peripherie der Koordinationssphäre des Metallzentrums es ermöglicht, durch Veränderung der äußeren Bedingungen zwischen zwei Zuständen des Katalysators zu „schalten“: dem Vorliegen in homogener Lösung während der Reaktion und der quantitativen Abscheidung bei der Separierung.^[4] Die zum Ausfällen am häufigsten genutzten physikalischen und chemischen Größen sind Temperatur,^[5] Solvenspolarität^[6] und der pH-Wert der Lösung.^[7] Komprimiertes und – noch effizienter – überkritisches Kohlendioxid^[8] (scCO₂, $T_c = 31.0^\circ\text{C}$, $p_c = 73.75\text{ bar}$) lässt sich ebenfalls dazu verwenden, die Löslichkeit von Übergangsmetallkatalysatoren zu steuern und damit in bestimmten Fällen kontrolliert zwischen einem Reaktions- und einem Separierungsmodus zu wechseln.^[9,10]


Der Idealfall wäre ein regulierbares System, in dem alle Reaktionskomponenten vom ausgefallten Katalysator unter milden Bedingungen quantitativ entfernt werden können; so würde sichergestellt, dass der Katalysator nach dem erneuten Lösen nochmals verwendet werden kann. Besonders attraktiv ist die Entwicklung eines chemischen und verfahrenstechni-

[*] Dr. M. Solinas, Dr. J. Jiang, Prof. Dr. W. Leitner
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
RWTH Aachen
Worringer Weg 1, 52074 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-8022177
E-mail: leitner@itm.rwth-aachen.de
Prof. Dr. W. Leitner
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45472 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Dr. J. Jiang, Prof. Dr. O. Stelzer†
FB 9, Anorganische Chemie
Bergische Universität Wuppertal
Gaußstraße 20, 42097 Wuppertal (Deutschland)
Dr. J. Jiang
Ständige Adresse:
Dalian Institute of Technology, Dalian 116023 (V.R. China)

[†] Verstorben am 27. Januar 2002.

[**] Diese Arbeit wurde vom BMBF im Rahmen des ConNeCat-Leuchtturmprojekts „Regulierbare Systeme für die Mehrphasenkatalyse – smart solvents/smart ligands“, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

schen Systems, bei dem man aus einer Reihe von Übergangsmetall-katalysierten Umsetzungen wählen kann, indem man unterschiedliche Substrate einsetzt, sodass man verschiedene Reaktionstypen mit einem einzigen Katalysator nutzen kann, der in nur einer Apparatur mit integrierter Separierungstechnik arbeitet („Katalysator-Kartusche“).^[11] Bei der Entwicklung effizienter Katalysator-Kartuschen, die auf konventionellen Trennmethoden beruhen, sind allerdings mehrere Hürden zu überwinden:

- 1) Thermische und/oder chemische Belastung kann zur Desaktivierung des metallorganischen Katalysators führen.
 - 2) Additive, die zum Ausfällen des Katalysators verwendet werden, könnten sich im Katalysatorbereich des Reaktors akkumulieren oder zusätzliche Schritte zur Reinigung des Produktstroms erforderlich machen.
 - 3) Reaktion und Separierung lassen sich schwer integrieren, wenn komprimierte Gase als Reagentien verwendet werden.
 - 4) Da der Katalysator in vielen verschiedenen Reaktionsmischungen unterschiedlicher Polaritäten löslich sein soll, kann es schwierig oder gar unmöglich sein, ein für die Separierung geeignetes Solvens zu finden, das ohne Kreuzkontaminierung arbeitet und nicht zum Ausbluten des Katalysators führt.
- 

2a-e

a: R = *n*-C₆H₁₃

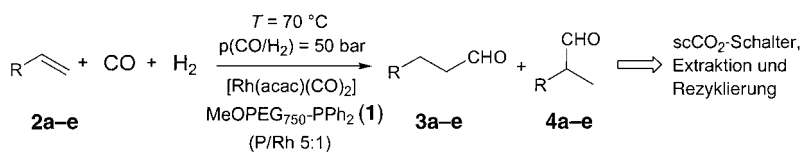
Schema 1. Hydroformylation of terminal alkenes with a rhodium catalyst.


Wir berichten hier über das Design und die Anwendung eines Systems, das dem Ansatz einer Katalysator-Kartusche sehr nahe kommt und auf der Verwendung eines Poly(ethylen glycol)(PEG)-modifizierten Phosphanliganden beruht, der in einer CO₂-regulierten Reaktions-Separierungs-Sequenz genutzt wird (Abbildung 1).

Im Unterschied zu Systemen mit klassischen Lösungsmitteln ermöglicht es die Verwendung von scCO_2 , die Separierung durch eine Kombination aus Polarität und Dampfdruck

zu steuern.^[12] Beim Design von Ligand **1**^[13] wird dieses Prinzip durch den Einbau einer PEG-Kette mittlerer Länge ($M_w = 750$, $n = 16$) berücksichtigt, die eine mittlere Polarität aufweist und dementsprechend eine Vielzahl unterschiedlicher chemischer Umgebungen toleriert. Hinzu kommt ein nahezu vernachlässigbarer Dampfdruck, der weitaus niedriger als der von typischen Reaktionsprodukten in der Feinchemie ist. Dieses Substitutionsmuster macht auf Ligand **1** basierende Katalysatoren direkt in vielen organischen Substraten löslich, ohne dass zusätzliche Solventien zugegeben werden müssen; in scCO_2 dagegen sollten diese Katalysatoren auch bei hohen Dichten praktisch unlöslich sein.

Die Hydroformylierung von 1-Octen (**2a**) wurde als Testreaktion zur Validierung dieser Überlegungen untersucht (Schema 1). In einer ersten Versuchsreihe wurde gezeigt, dass



a: R = *n*-C₆H₁₃; **b:** R = *n*-C₈H₁₇; **c:** R = *n*-C₁₂H₂₅; **d:** R = C₄H₉—; **e:** R = Ph

Schema 1. Hydroformylierung als Testreaktion zur Validierung des Katalysator-Kartuschen-Systems **1**/Rh(acac)(CO)₃/scCO₂.

die Hydroformylierung von **2a** durch Aufpressen von CO₂ auf die Reaktionsmischung „abgeschaltet“ werden konnte; der Katalysator wurde bei dieser Reaktion in situ aus **1** und [Rh(acac)(CO)₂] generiert (acac = acetylacetonat; P/Rh 5:1). Der Umsatz, der innerhalb von zwei Stunden Reaktionszeit erzielt wurde ($T = 70^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2/\text{CO}) = 50 \text{ bar}$) fiel dabei von 99% in Abwesenheit von CO₂ über 66.4% bei einer Dichte von $d(\text{CO}_2) = 0.35 \text{ g mL}^{-1}$ auf 0% bei $d(\text{CO}_2) = 0.57 \text{ g mL}^{-1}$. Eine visuelle Prüfung des Reaktorinhalts zeigte, dass diese effektive Reaktionsunterdrückung mit dem Ausfallen eines

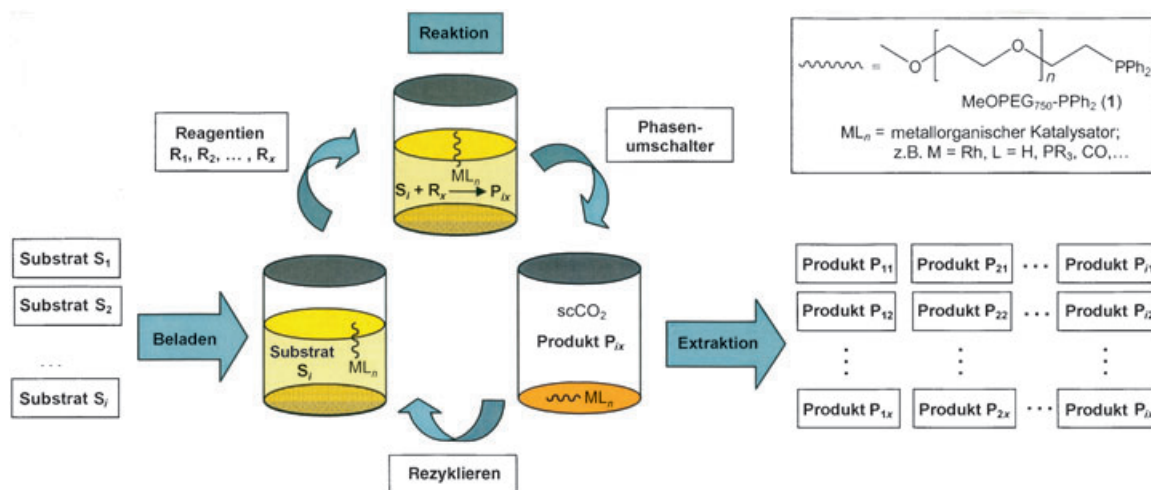


Abbildung 1. Katalysator-Kartuschen-System. Das System sollte flexibel genug sein, um die Wahl zwischen unterschiedlichen Übergangsmetall-katalysierten Umsetzungen der Substrate S_i mit den Reagentien R_x zu den Produkten P_{ix} zu ermöglichen, und zwar unter Verwendung des identischen Katalysators im gleichen Reaktor mit nur einer Separierungstechnik. Im vorliegenden Fall definiert ein PEG-modifizierter Phosphanligand die Löslichkeitseigenschaften eines Rh-Katalysators, und mithilfe von scCO_2 wird vom Reaktionsmodus (homogen gelöster Katalysator) zum Separierungs-/Extraktionsmodus (ausgefällter Katalysator) umgeschaltet.

gelborangefarbenen Feststoffs einherging, was eine perfekte Separierung des Katalysators vom Substrat **2a** zeigt.^[14] Wurde das CO₂ erst nach Ablauf der zweistündigen Reaktionszeit aufgepresst, war die Separierung in der Produktmischung ebenso effizient (Abbildung 2). Eine Mischung aus **3a** und **4a**

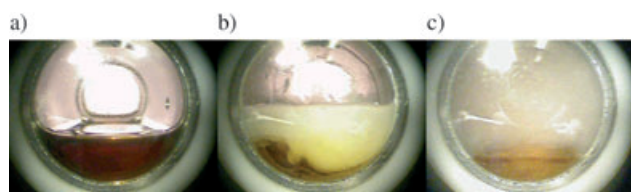


Abbildung 2. CO₂-vermittelte quantitative Ausfällung des aus **1** und [Rh(acac)(CO)₂] gebildeten Rhodiumkatalysators bei der Hydroformylierung von **2a**; a) Reaktionsmischung ohne CO₂, b) während der Zugabe von CO₂ und c) nach Zugabe von CO₂ bei einer Dichte von etwa 0.5 g mL⁻¹.

(*n*/iso 2.5:1) wurde auf diese Weise quantitativ durch Extraktion mit scCO₂ in solvensfreier Form und mit geringer Kontaminierung durch das Metall (ca. 5 ppm, siehe unten) isoliert. Die Reaktions-Separierungs-Sequenz konnte sechsmal erfolgreich durchlaufen werden, ohne dass sich dabei Umsatz oder Selektivität signifikant änderten (Umsatz: 99.3–99.7 %, *n*/iso: 2.3:1–2.5:1, Isomerisierung: 1.6–2.5 %, Wiedergewinnung des organischen Materials: 91–103 %).

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Katalysator-Kartusche aus **1**/[Rh(acac)(CO)₂] (P/Rh 5:1) zur Hydroformylierung von **2a–e** unter Verwendung von scCO₂ als Schalter und Trennmedium eingesetzt (Tabelle 1).^[11] Nach

over-Frequenz von 852 h⁻¹ sowie eine Selektivität für **3a** von 72.2 % erhalten wurden.

Die Extraktionsbedingungen wurden nicht im Detail optimiert; für die weniger flüchtigen Produkte wurde lediglich mit etwas höheren Drücken und längeren Extraktionszeiten gearbeitet. Die Produkte wurden aus dem CO₂-Strom in zwei in Reihe angeordneten Kühlfallen bei –60 °C ausgefroren. Kleinere Mengen der flüchtigen Produkte **3a** und **4e** gingen durch Verdampfen bei diesem einfachen Aufbau verloren, im Allgemeinen war die Wiedergewinnung des organischen Materials allerdings gut bis ausgezeichnet. Bemerkenswert ist, dass die Produkte einzelner Reaktionen ohne signifikante Kreuzkontaminierung aus vorherigen Durchgängen erhalten werden konnten (GC-Analysen zufolge <0.5 %). Insgesamt wurde eine Turnover-Zahl von nahezu 11 000 über die neun konsekutiv durchgeführten Reaktionen erreicht. Verunreinigungen mit Rhodium und Phosphor wurden bei allen Proben mittels ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) analysiert. Der Gesamtverlust bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Katalysatormenge betrug für die gesamte Sequenz 1.2 % für Rhodium und 2.4 % für Phosphor. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass keines der Produkte **3a–e/4a–e** durch Destillation isoliert werden könnte, ohne dass der Katalysator thermisch zersetzt würde. Weiterhin wäre es wegen der ähnlichen Polaritäten des Katalysators und einiger Substrate sehr schwer, wenn nicht unmöglich, eine ähnlich effiziente Separierung durch Extraktion mit konventionellen Lösungsmitteln zu erreichen.

Im nächsten Schritt wurde der hier beschriebene Ansatz auf eine Sequenz unterschiedlicher Reaktionen angewendet.

Bei wechselnden Reaktionstypen muss die ausgefällte Katalysatorspezies unabhängig von ihrer chemischen Vorgeschichte in der Lage sein, wieder in unterschiedliche Katalysezyklen einzutreten. Als Testreaktionen für ein derartiges Kartuschen-System auf der Basis metallorganischer Katalysatoren wurden die Hydrierung, Hydroformylierung und Hydroborierung von Styrol (**2e**) gewählt (Schema 2). An allen drei Reaktionen sind Phosphan-Rhodiumhydrid-Komplexe als aktive Intermediate beteiligt – es sollte also eine gute Chance geben, die verschiedenen Katalysezyklen miteinander zu verknüpfen.

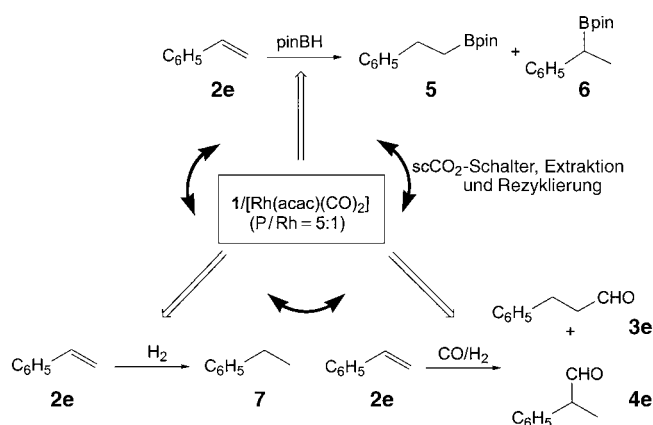
In der Tat gelingt die in Schema 2 gezeigte Reaktionssequenz mit dem Kartuschen-System **1**/[Rh(acac)(CO)₂]/scCO₂. Ausgezeichnete Ergebnisse wurden über lange Zeiträume unabhängig von Startpunkt und Abfolge der aufeinander folgenden Reaktionen erhalten. In Abbildung 3 sind die Ergebnisse einer repräsentativen Versuchsreihe gezeigt, wobei ausgehend von der Hydroborierung die in Schema 2 gezeigte Reaktions-Separierungs-Sequenz im Uhrzeigersinn durchlaufen wurde.

Tabelle 1: Hydroformylierung von **2a–e** unter Verwendung von MeOPEG₇₅₀-PPH₂ (**1**)/[Rh(acac)(CO)₂]/scCO₂.^[a]

Nr.	S	S/Rh	U [%]	P, Sel. [%]	scCO ₂ -Extraktion ^[b] T [°C]/p [bar]/V [L]	W [%]
1	2a	984	> 99	3a , 73.7	45–50/80–96/130	87.0
2	2a	1010	> 99	3a , 72.2	45–50/85–95/140	92.7
3	2c	1018	> 99	3c , 70.6	45–50/120–130/188	99.8
4	2c	1003	> 99	3c , 70.6	45–50/120–140/200	100
5	2d	997	> 99	3d , 68.8	45–50/90–100/120	100
6	2d	1010	> 99	3d , 68.9	45–50/95–105/130	100
7	2e	1039	> 99	4e , 90.0	45–50/86–95/115	91.0
8	2e	1015	> 99	4e , 89.8	45–50/88–100/120	91.0
9	2a	1056	94.1	3a , 73.0	45–50/80–100/100	86.2

[a] Details siehe Experimentelles. S = Substrat; U = Umsatz; P = Hauptprodukt; Sel. = Selektivität; W = Wiedergewinnung. [b] Das CO₂-Gesamtvolumen ist in Litern Gas unter Standardbedingungen angegeben.

einer mit **2a** wie oben beschrieben durchgeführten Rezyklisierung wurde das Substrat **2b** eingesetzt, das in zwei aufeinander folgenden Durchgängen gleichermaßen gut umgesetzt und isoliert wurde. Ganz analog konnten das funktionalisierte Olefin **2d** und Styrol (**2e**) umgesetzt und rezykliert werden. Im neunten Durchgang wurde erneut **2a** verwendet; dabei zeigte sich, dass der Katalysator seine hohe Aktivität und Selektivität insgesamt weitgehend beibehalten hatte. Dies wurde in einem weiteren Durchgang bestätigt, bei dem das **2a**/Rh-Verhältnis auf 3000:1 erhöht wurde und eine Turn-



Schema 2. Sequenz von Katalysereaktionen mit dem Katalysator-System $1/[Rh(acac)(CO)_2]/scCO_2$; pinBH = Pinacolboran.

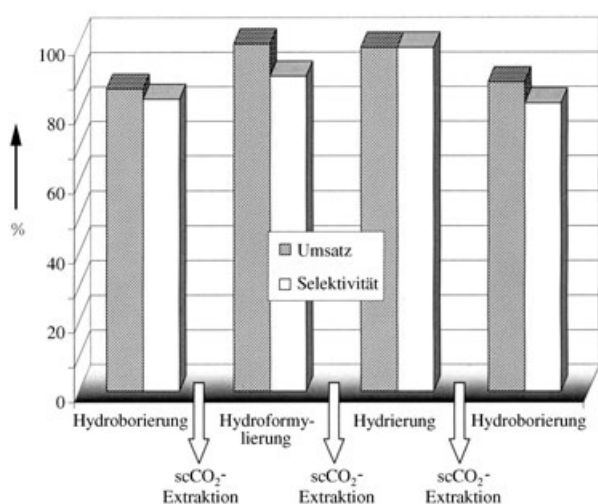


Abbildung 3. Repräsentatives Beispiel einer Sequenz unterschiedlicher Katalysereaktionen mit dem Katalysator-System $1/[Rh(acac)(CO)_2]/scCO_2$ (Details siehe Schema 2 und Text).

Die einzelnen Reaktionen erfolgten mit der gleichen Katalysatorcharge in demselben Stahlautoklav mit Sichtfenster (24 mL), wobei in allen Fällen ein **2e**/Rh-Verhältnis von ca. 1000:1 eingehalten und ohne weitere Lösungsmittel gearbeitet wurde. Im ersten Durchgang wurde der Katalysator in situ aus **1** und $[Rh(acac)(CO)_2]$ generiert (P/Rh 5:1). Zuerst wurde **2e** mit Pinacolboran bei Raumtemperatur hydroboriert (3 h) und anschließend das gesamte organische Material mit $scCO_2$ (45 °C/60–100 bar) extrahiert. Der Umsatz von **2e** betrug 87 %, wobei die beiden regioisomeren Boranaddukte **5** und **6** die einzigen Produkte in signifikanter Ausbeute waren (**7** wurde zu 1 % gebildet) und die Selektivität in Bezug auf das verzweigte Produkt **5** 84 % betrug. Zu dem im Reaktor verbleibenden Katalysatormaterial wurde eine neue Portion **2e** gegeben, das dann wie oben beschrieben hydroformyliert und aufgearbeitet wurde (siehe Tabelle 1, Nr. 8). Dabei wurden ein vollständiger Umsatz und eine Selektivität von 90 % in Bezug auf **4e** erzielt. Bei der dritten Katalysereaktion wurde **2e** hydriert ($T=50\text{ °C}$, $p(H_2)=$

50 bar, $t=2\text{ h}$), und die anschließende Extraktion mit $scCO_2$ (45 °C/80 bar) lieferte **7** in nahezu quantitativer Ausbeute. Anschließend wurde mit einer erneuten Hydroborierung eine neue Sequenz begonnen, die innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Resultate ergab wie die erste (89 % Umsatz, 83 % Selektivität zu **5**). Alle Proben wurden mit Blick auf ihren Rhodium- und Phosphorgehalt analysiert, wobei ein Gesamtverlust über alle vier Reaktionen von nur 0.16 bzw. 1.3 % festgestellt wurde.

Wir haben hier gezeigt, dass bei einer Serie Rhodium-katalysierter Reaktionen durch Kombination von PEG-modifizierten Phosphanliganden und $scCO_2$ als Löslichkeits-schalter und Trennmedium ein effizientes Kartuschen-System für die metallorganische Katalyse aufgebaut werden kann. Da alle hier untersuchten Reaktionen ohne zusätzliche Lösungsmittel durchgeführt werden und als atomökonomische Additionsreaktionen verlaufen, entstehen weder Solvensabfälle noch Kupplungsprodukte, und die Produkte können direkt in hoher Reinheit isoliert werden. Die zur Handhabung des überkritischen Fluids nötige apparative Ausstattung ist größtenteils identisch mit der, die zur Extraktion oder Chromatographie mit überkritischen Medien verwendet wird, sodass eine Anpassung der vorgestellten Reaktions-Separierungstechnik an kommerziell verfügbare Apparaturen möglich ist. Die Methode ist leicht für verschiedene Anwendungen im Bereich von kleiner bis mittlerer Produktion skalierbar; darüber hinaus kann sie automatisiert oder sogar parallelisiert werden, um Bibliotheken mit unterschiedlichen Verbindungen im Labormaßstab herzustellen. Dies ist besonders für Reaktionen interessant, bei denen komprimierte Gase beteiligt sind und eine integrierte Reaktion und Separierung in einem Arbeitsgang mit konventionellen Methoden der homogenen Katalyse generell problematisch ist.

Die Verunreinigung mit Metall (ca. 5 ppm) unter den nichtoptimierten Bedingungen, die hier beschrieben wurden, wäre zwar für eine Anwendung in der Produktion in vielen Fällen zu hoch, könnte aber für Synthesen im Labormaßstab noch akzeptabel sein. Das Ausbluten des Katalysators sollte sich zudem durch Optimierung von Verfahrenstechnik und Extraktionsbedingungen weiter verringern lassen. Eine andere Limitierung des Systems ergibt sich zurzeit noch aus der begrenzten Auswahl an katalytischen Umsetzungen, die mit dem Ligandtyp **1** durchgeführt werden können; allerdings ist die Modifizierung achiraler und chiraler Liganden mit PEG-Ketten relativ einfach und kostengünstig möglich. Zusammen mit der beträchtlichen Löslichkeit vieler organischer Verbindungen in $scCO_2$ sollte dies eine Erweiterung der hier vorgestellten Strategie auf andere Systeme ermöglichen. Auch das Anbringen anderer Seitenketten könnte in Betracht gezogen werden, um ähnliche Löslichkeitseigenschaften zu erreichen, wie dies etwa für ionische Gruppen am Beispiel der Hydroformylierung von Propen bereits beschrieben wurde.^[10e]

Experimentelles

Sicherheitshinweis: Experimente unter Verwendung komprimierter Gase sollten ausschließlich mit geeigneten Reaktoren/Anlagen und

unter rigoroser Beachtung der für Hochdruckversuche geltenden Sicherheitsbestimmungen durchgeführt werden.

Typischer Ablauf der Sequenzen von Katalyse und Trennung am Beispiel der Hydroformylierung von **2a–e**: Ein Stahlreaktor mit Sichtfenster ($V = 24 \text{ mL}$) wurde unter Argon mit $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (0.01 mmol) und dem Liganden **1**^[13] beladen (0.05 mmol). **2a** (10 mmol) wurde unter Argon zugegeben, worauf eine klare, orangefarbene Lösung entstand, die dann auf 70°C erwärmt wurde. Die Reaktion wurde durch Beaufschlagen mit Synthesegas (H_2/CO 1:1, 50 bar) gestartet, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Am Ende der Reaktionszeit (2 h) wurde der Autoklav auf 50°C gekühlt und CO_2 bis zum Erreichen einer Dichte von $0.5\text{--}0.6 \text{ g mL}^{-1}$ aufgepresst, wobei ein orangefarbener Feststoff ausfiel und das flüssige Produkt fast vollständig gelöst wurde. Extrahiert wurde durch Spülen des Reaktors mit CO_2 bei einer Flussgeschwindigkeit von $0.5\text{--}0.7 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), wobei der Reaktor bei Temperaturen zwischen 45 und 50°C und einem Druck zwischen 80 und 100 bar gehalten wurde. Nach dem Verlassen des Reaktors wurde der CO_2 -Strom über zwei hintereinander geschaltete Kühlfallen (-60°C) auf Normaldruck entspannt. Die Extraktion wurde visuell durch das Reaktorfenster verfolgt. Nachdem kein flüssiges Produkt mehr sichtbar war, wurde nochmals über den gleichen Zeitraum weiter extrahiert. Die Inhalte der Kühlfallen wurden vereinigt und analysiert, während der Reaktor mit einem neuen Substrat für den nächsten Reaktionszyklus beladen wurde.

Eingegangen am 23. August 2004,
veränderte Fassung am 16. November 2004
Online veröffentlicht am 10. März 2005

Stichwörter: Grüne Chemie · Homogene Katalyse · Phosphinliganden · Rhodium · Überkritische Fluide

- [1] a) *Transition Metals for Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [2] a) *Green Chemistry: Theory and Practice* (Hrsg.: P. T. Anastas, J. Warner), Oxford University Press, Oxford, **1998**; b) R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1233–1246; c) P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686–694.
- [3] a) R. T. Baker, W. Tumas, *Science* **1999**, *284*, 1477–1479; b) D. J. Cole-Hamilton, *Science* **2003**, *299*, 1702–1706; c) *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [4] a) D. E. Bergbreiter, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3345–3384; b) Z. Jin, Y. Wang, X. Zheng in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 301–311.
- [5] a) D. E. Bergbreiter, R. Chandran, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 174–179; b) D. E. Bergbreiter, L. Zhang, V. M. Mariagnanam, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9295–9296; c) E. A. Karakhanov, E. A. Runova, G. V. Berezkin, E. B. Neimerovets, *Macromol. Symp.* **1994**, *80*, 231–240.
- [6] a) M. Wende, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5861–5872; b) V. K. Dioumaev, R. M. Bullock, *Nature* **2004**, *434*, 530–532.
- [7] a) T. Malmström, C. Andersson, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 237–245; b) D. E. Bergbreiter, Y.-S. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3703–3706.
- [8] a) *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids* (Hrsg.: P. G. Jessop, W. Leitner), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; b) W. Leitner, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 746–756.
- [9] a) D. Koch, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13398–13404; b) S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6421–6429; c) G. Franciò, K. Wittmann, W. Leitner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 130–142; d) W. Leitner, A. M. Scurto in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 665–685.
- [10] a) M. F. Sellin, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *11*, 1681–1683; b) C. D. Ablan, J. P. Hallett, K. N. West, R. S. Jones, C. A. Eckert, C. L. Liotta, P. G. Jessop, *Chem. Commun.* **2003**, 2972–2973; c) M. Wei, G. T. Musie, D. H. Busch, B. Subramaniam, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2513–2517; d) G. B. Combes, F. Dehghani, F. P. Lucien, A. K. Dillow, N. R. Foster in *Reaction Engineering for Pollution Prevention* (Hrsg.: M. A. Abraham, R. P. Hesketh), Elsevier Science, Dordrecht, **2000**, S. 173–181; e) P. B. Webb, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2004**, 612–613.
- [11] Beispiele für sequenzielle katalytische Reaktionen mit verschiedenen Olefinen an polymergebundenen heterogenisierten Rhodiumkatalysatoren: a) A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8468–8476; b) F. Shibahara, K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8555–8560.
- [12] In seinen Pionierarbeiten zur Naturstoffextraktion hat Kurt Zosel daher den Begriff „Destraktion“ geprägt, zusammengesetzt aus lat. „destillare“ und „extrahere“. K. Zosel, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 702.
- [13] Der Ligand **1** wurde als farbloser Feststoff in 81 % Ausbeute im 30-g-Maßstab durch Reaktion von $\text{MeOPEG}_{750}\text{-OS(O)}_2\text{Me}$ mit LiPPh_2 in THF erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 2.40$ (t, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.54–3.65 (m, 71H), 7.35–7.48 ppm (m, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 30.0$ (d, $J_{\text{CP}} = 13 \text{ Hz}$), 69.7 (d, $J_{\text{CP}} = 23 \text{ Hz}$), 59.2 (s), 71.3–71.7 (m), 129.7 (s), 129.9 (d, $J_{\text{CP}} = 12 \text{ Hz}$), 133.9 (d, $J_{\text{CP}} = 19 \text{ Hz}$), 139.9 ppm (d, $J_{\text{CP}} = 13 \text{ Hz}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = -21.1 \text{ ppm}$.
- [14] Rhodiumkatalysatoren, die auf anderen sehr schlecht CO_2 -löslichen Liganden basieren, neigen unter ähnlichen Bedingungen zu Nebenreaktionen, entweder weil sich flüssige Phasen bilden^[10a] oder weil geringe Mengen an unmodifizierten Rhodiumcarbonylkomplexen entstehen.^[9c] Diese Liganden können nicht mit der hohen Effizienz recycelt werden, wie sie für die Kartuschen-Katalyse nötig ist; dies wurde bei der Hydroformylierung von **2a** mit dem System $\text{PPh}_3/[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{scCO}_2$ experimentell verifiziert, bei dem sich zeigte, dass Selektivität und Aktivität beim Recyclieren signifikant abnehmen.