

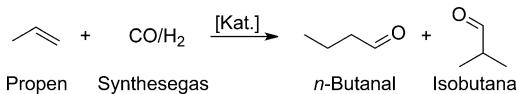
Überwindung von Phasentransportlimitierungen in der Umsetzung lipophiler Oleoverbindungen in wässrigen Medien – ein temperaturgesteuerter Ansatz

Tom Gaide, Jens M. Dreimann, Arno Behr und Andreas J. Vorholt*

Abstract: In dieser Forschungsarbeit wird ein neues Verfahrenskonzept zur Katalysatorabtrennung von Übergangsmetallkomplexen bei der Synthese mittelpolarer Produkte mit neu entwickelten wässrigen thermomorphen Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen vorgestellt. Ein Schwerpunkt der Prozessentwicklung liegt in der Nutzung von „grünen“ Lösungsmitteln (1-Butanol und Wasser) zur Hydroformylierung des biobasierten Substrats 10-Undecensäuremethylester. Nach der erfolgreichen Entwicklung eines zweiphasigen Reaktionssystems im Labormaßstab wurde die Reaktion in eine kontinuierlich betriebene Anlage überführt, in der die Robustheit des neuen wässrigen Katalysatorrecyclingkonzepts demonstriert wird.

Nachhaltigkeit und Umweltbewusstsein rücken immer weiter in den Fokus der chemischen Industrie.^[1] Gerade die Katalyse stellt im Sinne der „grünen“ Chemie eine Schlüsseltechnologie dar, um beispielsweise den Energieeinsatz zu minimieren und neue ressourceneffiziente Prozesse zu entwickeln.^[2] Grundsätzlich lassen sich Reaktionen sowohl homogen als auch heterogen katalysieren. Obwohl die homogene Katalyse gegenüber der heterogenen Katalyse viele Vorteile wie z. B. niedrige Reaktionsbedingungen oder höhere Selektivitäten bietet,^[3] werden nur ca. 25 % der katalytischen Prozesse in der Industrie homogenkatalytisch betrieben. Grund dafür ist in der Regel die schwierige Trennung von Katalysator und Produkt, sodass das Recycling der meist teuren Katalysatoren in der homogenen Katalyse eine große Herausforderung darstellt.^[4]

Neben physikalischen Abtrennverfahren wie der Destillation, können Homogenkatalysatoren auch auf Trägern oder in Flüssigphasen immobilisiert und so vom Produkt getrennt werden.^[5] Ein Anwendungsbeispiel für die Immobilisierung in der Flüssigphase mit großer industrieller Bedeutung ist der Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess (RCh-RP) zur Hydroformylierung von Propen (Schema 1). Die Reaktion findet in Wasser an einem Rhodiumkomplex mit dem Liganden Triphenylphosphintrisulfonat (TPPTS, Abbildung 3) statt. Nach der Reaktion können die Butanale durch einfache Phasentrennung von der wässrigen Katalysatorphase getrennt



Schema 1. Hydroformylierung von Propen.

werden.^[6,7] Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit langerer Alkene bleibt die Anwendbarkeit dieses Konzepts auf die Umsetzung kurzkettiger Substrate beschränkt.^[6,8]

Eine Strategie zur Überwindung von Stofftransportlimitierungen ist die Anwendung temperaturgesteuerter Systeme wie temperaturgesteuerter Phasentransferkatalyse, Mikroemulsionen, fluorhaltiger Lösungsmittel oder polymergebundener Katalysatoren.^[9,10] Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung temperaturgesteuerter Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (TML), die gegenüber anderen Verfahrensvarianten einige entscheidende Vorteile aufweisen:

- Thermomorphes Phasenverhalten:
 - Die Reaktionsführung erfolgt ohne Stofftransportlimitierungen zwischen Katalysator und Substrat;
 - Die Trennung von Katalysator und Produkt erfolgt durch einfaches Dekantieren nach der Reaktion.
- Es können günstige, kommerziell erhältliche Lösungsmittel ohne Zusatz von Tensiden etc. verwendet werden.
- Die Katalysatoren müssen in der Regel nicht modifiziert werden.

TML-Systeme bestehen aus mindestens zwei Lösungsmitteln (LM_A , LM_B) mit stark temperaturabhängiger Mischungslücke (Abbildung 1, $T_3 > T_2 > T_1$). Bei tiefen Temperaturen bilden diese Lösungsmittel ein zweiphasiges System. Das Substrat bzw. das Produkt (LM_c) ist bevorzugt in LM_A und der Katalysatorkomplex bevorzugt in LM_B löslich. Durch Steigerung der Temperatur (T_3) bildet sich eine homogene Phase aus, sodass die Reaktion am Arbeitspunkt (AP) ohne Stofftransportlimitierungen ablaufen kann.^[9,11] Abkühlen des Reaktionsgemisches (T_1) nach der Reaktion führt zur Bildung zweier flüssiger Phasen. Dabei enthält LM_A das Produkt und LM_B den Katalysator.

Der Einsatz von TML-Systemen ermöglicht so die einfache Umsetzung langkettiger, nicht wasserlöslicher Substrate in Kombination mit einem einfachen und effizienten Katalysatorrecycling.^[12] Allerdings zeigen die bisher bekannten TML-Systeme auf Basis organischer Lösungsmittel Grenzen in der Anwendbarkeit auf, da bei steigender Polarität der Produkte diese zunehmend in der Katalysatorphase vorliegen und so nicht mehr vom Katalysator getrennt werden können.^[13,14] Bisher wurden aus diesem Grund TML-Systeme

[*] M.Sc. T. Gaide, M.Sc. J. M. Dreimann, Prof. Dr. A. Behr, Dr. A. J. Vorholt
Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Lehrstuhl für Technische Chemie, Technische Universität Dortmund
Emil-Figge-Straße 66, 44227 Dortmund (Deutschland)
E-Mail: arno.behr@bci.tu-dortmund.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510738> zu finden.

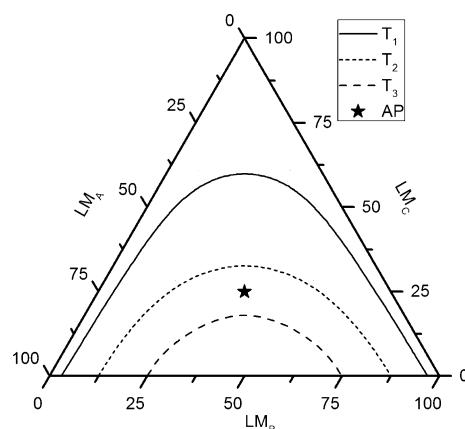
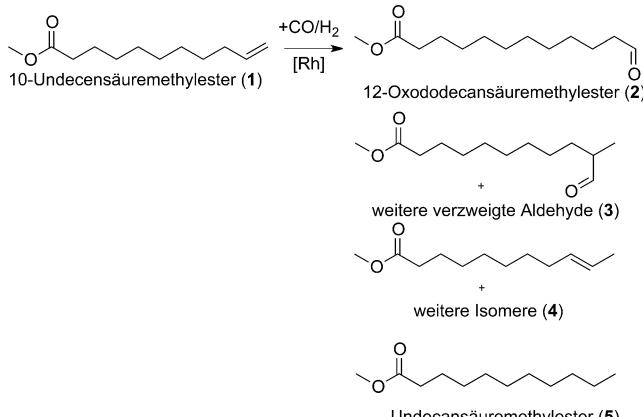


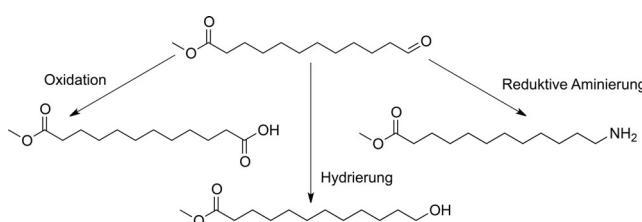
Abbildung 1. Dreiecksdiagramm eines TML-Systems.

nur zur Synthese apolarer Produkte eingesetzt.^[15] Ziel dieser Arbeit ist es, die Anwendung des TML-Konzepts in der homogenen Katalyse auf Synthesen mittelpolarer bis polarer Produkte auszuweiten.

Als Modellreaktion wurde die Hydroformylierung von 10-Undecensäuremethylester (1, Schema 2), der leicht durch pyrolytische Spaltung von Rizinolsäuremethylester gewonnen werden kann,^[16] untersucht. Das Zielprodukt der Reaktion, das lineare Hydroformylierungsprodukt (2), kann als Vorstufe zur Synthese von Polymerbausteinen verwendet werden (Schema 3). Als Nebenprodukte werden verzweigte Aldehyde (3) und Isomere des Substrats (4) und das hydrierte Substrat (5) beobachtet. Ternel et al. konnten in ihren Untersuchungen zur Hydroformylierung von 10-Undecennitril



Schema 2. Produktspektrum der Hydroformylierung von 10-Undecensäuremethylester.



Schema 3. Mögliche Polymerbausteine ausgehend von 2.

bereits zeigen, dass bekannte organische TML-Systeme aufgrund der hohen Löslichkeit des Produkts in der Katalysatorphase (> 90 % des Produkts in der Katalysatorphase) nicht für die Hydroformylierung mittelpolarer, bereits funktionalisierter Substrate geeignet sind.^[13]

Aufgrund der ähnlichen Polarität von Katalysator und Produkt müssen neue Methoden zur effizienten Umsetzung dieser Substrate mittels Zweiphasentechnik gefunden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Sinne einer ganzheitlichen Verfahrensentwicklung zunächst im Labormaßstab ein Konzept entwickelt, das einerseits eine effiziente Reaktionsführung mit hohen Ausbeuten und Selektivitäten und andererseits ein Katalysatorrecycling durch einfache Phasentrennung nach der Reaktion ermöglicht. Anschließend sollte durch die Übertragung der Reaktion in eine kontinuierlich betriebene Miniplant die Robustheit des neuen Reaktionskonzepts demonstriert werden.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde die Trennung zwischen Produkt (2) und Katalysator in bekannten, organischen TML-Systemen bestimmt (Abbildung 2). Dazu wurden

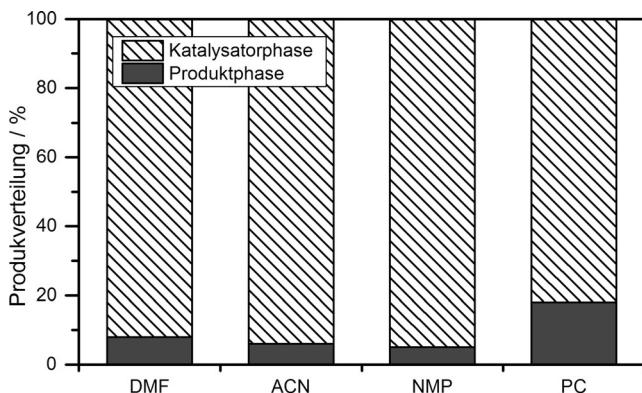


Abbildung 2. Produktverteilung bei Einsatz polarer, organischer Lösungsmittel. Bedingungen: $n_{\text{UME}} = 3.9 \text{ mmol}$, $n_{\text{Rh(acac)(CO)}_2} = 0.0039 \text{ mmol}$, $n_{\text{Biphephos}} = 0.0195 \text{ mmol}$, $p = 20 \text{ bar}$, $\text{CO:H}_2 = 1:1$, $T_{\text{Reaktion}} = 90^\circ\text{C}$, $T_{\text{Separation}} = 25^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, $m_{\text{Decan}} = 2.1 \text{ g}$, $m_{\text{KP}} = 2.1 \text{ g}$; Katalysatorphase (KP) = DMF (Dimethylformamid), ACN (Acetonitril), NMP (N-methyl-2-pyrrolidon), PC (Propylenkarbonat).

verschiedene polare Lösungsmittel als Katalysatorphase in Kombination mit n-Decan als Produktlösungsmittel untersucht. Als Katalysator wurde der Rhodiumprecursor Rh(acac)(CO)₂ in Kombination mit dem Liganden Biphephos (Abbildung 3) verwendet. Dieser Katalysator hat sich bereits in der Hydroformylierung von 1-Dodecen in TML-Systemen durch seinen geringen Austrag in die Produktphase, seine Langzeitstabilität und seine hohe Regioselektivität zum endständigen *l*-Aldehyd bewährt.^[17] In der betrachteten Reaktion von UME (1) werden Ausbeuten zwischen 40 % und 80 % des linearen Zielprodukts (2) bei sehr hohen *l:b*-Verhältnissen (Verhältnis zwischen linearen und verzweigten Aldehyden) bis zu 99:1 erzielt. Aufgrund der hohen Polarität des Produkts löst sich dieses fast ausschließlich in der polaren Katalysatorphase (KP) (Abbildung 2), was eine effiziente Trennung von Produkt und dem ebenfalls in der polaren Phase gelösten Katalysators unmöglich macht.

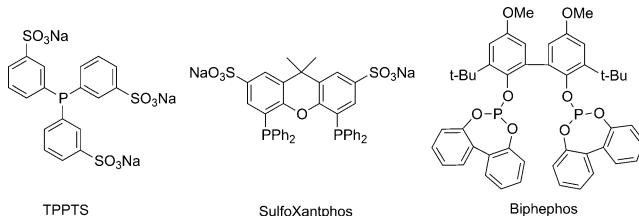


Abbildung 3. Strukturformel der verwendeten Liganden.

Zur Entwicklung eines geeigneten Lösungsmittelsystems wurden zunächst folgende Anforderungen formuliert:

- geringe Löslichkeit für Produkt **2** im polaren Lösungsmittel (Katalysatorphase);
- gute Löslichkeit für den Katalysatorkomplex im polaren Lösungsmittel;
- temperaturabhängige Mischungslücke.

Die Kombination aus Wasser als polarem Lösungsmittel (Katalysatorphase) und 1-Butanol als weniger polarem Lösungsmittel (Produktphase) erfüllt alle diese Voraussetzungen. Die obere kritische Mischungstemperatur (UCST) von Wasser/1-Butanol (50:50) liegt bei 106 °C. Behr et al. konnten bereits zeigen, dass ein System aus Wasser, 1-Hexanol und Methanol zur Abtrennung von Enzymen verwendet werden kann.^[18] In dieser Arbeit wird zum ersten Mal über ein wässriges TML-System zur Abtrennung homogener Übergangsmetallkatalysatoren von mittelpolaren Produkten berichtet. Die Lösungsmittel Wasser und 1-Butanol sind außerdem bei der Prozessführung günstig, da Wasser als Lösungsmittel ungiftig, nicht entflammbar, geruchslos, kostengünstig und nahezu unbegrenzt verfügbar ist. 1-Butanol kann auch auf Basis nachwachsender Rohstoffe durch Fermentation von Biomasse hergestellt werden.^[19]

Um die Hydroformylierung in wässrigen Systemen durchführen zu können, muss ein wasserlöslicher Rhodiumkatalysator verwendet werden. Aus diesem Grund wird in den folgenden Experimenten der Ligand SulfoXantphos verwendet (Abbildung 3), der in Verbindung mit Rhodium in der Literatur als Hydroformylierungskatalysator mit sehr hoher Regioselektivität beschrieben wird.^[20]

Das Reaktionssystem zeigt ein stark temperaturabhängiges Verhalten (Abbildung 4). Bei einer Temperatur von 140 °C wird nach 1 h die höchste Ausbeute an **2** mit 76 % beobachtet.

Als Nebenprodukte werden verzweigte Aldehyde (**3**) (5 %), Isomere des Substrats (**4**) (12 %) und das Hydrierprodukt (**5**) (2 %) beobachtet. Bei niedrigeren Temperaturen geht der Umsatz der Reaktion deutlich zurück. Dies deutet auf eine Stofftransportlimitierung hin, obwohl die UCST von Wasser/1-Butanol bei 106 °C liegt. In diesem Fall verschiebt die Anwesenheit des Substrats **1**, wegen seiner im Vergleich zu den beiden Lösungsmitteln geringen Polarität, die UCST zu höheren Temperaturen. Untersuchungen zum Phasenverhalten des Systems Wasser/1-Butanol/**1** haben gezeigt, dass das System auch bei einer Temperatur von 140 °C noch zweiphasig ist. Dennoch ist die unter diesen Bedingungen erreichte TOF von 1500 h⁻¹ nach unserem Wissen die bisher höchste beschrieben TOF in der Hydroformylierung lang-

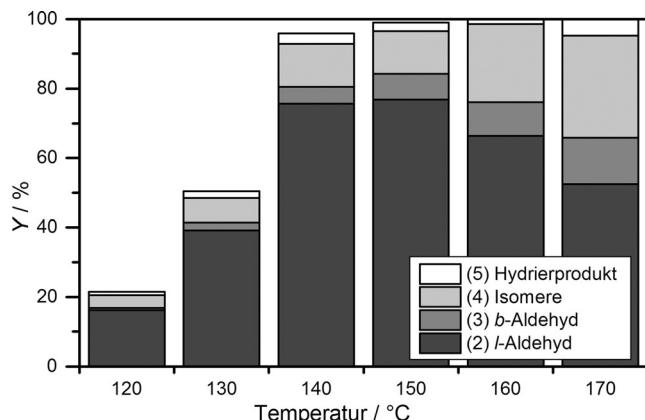


Abbildung 4. Temperaturscreening, Bedingungen: $n_{\text{UME}} = 4 \text{ mmol}$, $n_{\text{Rh(acac)(CO)}_2} = 0.002 \text{ mmol}$, $n_{\text{SulfoXantphos}} = 0.01 \text{ mmol}$, $p = 20 \text{ bar}$, $\text{CO:H}_2 = 1:1$, $t = 1 \text{ h}$, $m_{\text{n-Butanol}} = 2.1 \text{ g}$, $m_{\text{H}_2\text{O}} = 2.1 \text{ g}$.

kettiger Olefine in wässrigen Lösungsmittelsystemen. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu keiner Verbesserung der Reaktionsleistung, sodass dieses Lösungsmittelsystem alle Vorteile des TML-Systems bietet, ohne dass eine einphasige Reaktionsführung nötig ist. Dadurch kann zusätzlich die Stabilität des Katalysators erhöht werden, da diese mit steigender Temperatur abnimmt. Da dieses System bei Reaktionstemperatur nicht einphasig ist, bezeichnen wir es als „narrow-TML-System“. In Abbildung 1 wird der Zustand des narrow-TML-Systems durch die Temperatur T_2 dargestellt. Eine Erhöhung der Temperatur erhöht die Löslichkeiten der Komponenten ineinander sehr stark, ohne dass sich eine homogene Mischung ausbildet.

Das gebildete Produkt löst sich nahezu ausschließlich in der 1-Butanolphase. Die Rhodiumkonzentration in der Produktphase beträgt 5 ppm. Die Verteilung der verschiedenen Reaktionskomponenten ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Verteilung der Komponenten zwischen polarer und unpolarer Phase.^[a]

	H_2O	1-BuOH	1	2	Rh	P
Produktphase	18	92	99	99	5	2
Katalysatorphase	82	8	1	1	95	98

[a] Verteilung in [%], $T_{\text{Separation}} = 25 \text{ °C}$.

Ausgehend von diesem geeigneten Reaktionssystem hinsichtlich der Ausbeute des Wunschprodukts und der Katalysatorabtrennung von der Produktphase wurde das Recycling des homogenen Übergangsmetallkatalysators untersucht. Die Abtrennung des Katalysators in der wässrigen Phase nach der Reaktion und der Wiedereinsatz in der Reaktion wird über drei Zyklen erfolgreich durchgeführt (Abbildung 5).

Hierbei wird der Katalysatorphase nach der Phasentrennung frisches Substrat und 1-Butanol zugegeben und das System erneut zur Reaktion gebracht. Im 4. Recycle ist eine deutliche Desaktivierung des Katalysators zu beobachten. Mögliche Ursachen hierfür können im Wechsel der Gasatmosphäre über der Katalysatorphase während der Phasen-

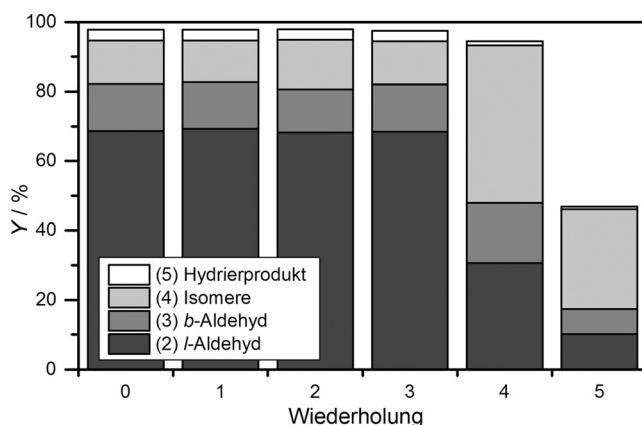


Abbildung 5. Hydroformylierung von 10-Undecensäuremethylester und Katalysatorrecycling im diskontinuierlich betriebenen Druckautoklaven, Bedingungen: $n_{\text{UME}} = 70 \text{ mmol}$, $n_{\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2} = 0.035 \text{ mmol}$, $n_{\text{SulfoXantphos}} = 0.175 \text{ mmol}$, $p = 20 \text{ bar}$, $\text{CO:H}_2 = 1:1$, $T_{\text{Reaktion}} = 140^\circ\text{C}$, $T_{\text{Separation}} = 25^\circ\text{C}$, $t = 1.5 \text{ h}$, $m_{n\text{-Butanol}} = 37.6 \text{ g}$, $m_{\text{H}_2\text{O}} = 37.6 \text{ g}$.

trennung oder im Eintrag geringer Mengen Sauerstoff in das System liegen. Aus diesem Grund wurde in einer Miniplant eine kontinuierliche Reaktionsführung untersucht.

Im Laborbetrieb unterliegt die Phasentrennung und somit das Recycling des Katalysators Limitierungen, die durch einen kontinuierlichen Betrieb einer Miniplant überwunden werden. Im Gegensatz zu diskontinuierlichen Untersuchungen ist es möglich, Produkt und Katalysator unter Reaktionsdruck und Synthesegasatmosphäre voneinander zu trennen, sodass für den Katalysatorkomplex zu jedem Zeitpunkt optimale Bedingungen sichergestellt sind. Außerdem liefert der Betrieb eines kontinuierlichen Verfahrens im Vergleich zu diskontinuierlichen Experimenten folgende zusätzliche Informationen:^[21]

- Langzeitstabilität des Katalysators;
- Effizienz des Katalysatorrecyclings bei Prozessbedingungen;
- Einfluss von Recyclingströmen.

In Abbildung 6 ist ein Prozessschema der verwendeten Miniplant dargestellt, die bereits erfolgreich für die Hydroformylierung von 1-Dodecen verwendet wurde. Das Substrat **1** wird zusammen mit dem unpolaren Lösungsmittel 1-Buta-

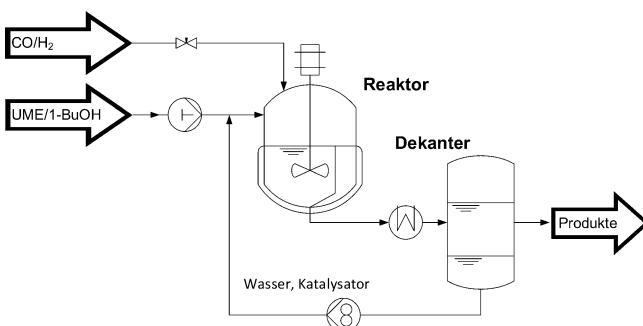


Abbildung 6. Vereinfachtes Verfahrensfließbild der Miniplant zur Hydroformylierung von 10-Undecensäuremethylester.

nol mittels Kolbenpumpe in den Reaktor gefördert und das Synthesegas über einen Durchflussregler eingeleitet. Die Katalysatorphase wird mittels Zahnradpumpe nach der Phasenseparation aus dem Dekanter zurück in den Reaktor gefördert. Zudem wird kontinuierlich die Produktphase aus dem Dekanter entnommen.

Nach dem Anfahren des dargestellten Prozesses konnte ein stabiler kontinuierlicher Betrieb sichergestellt werden (Abbildung 7). Über einen Zeitraum von 21 h konnte eine

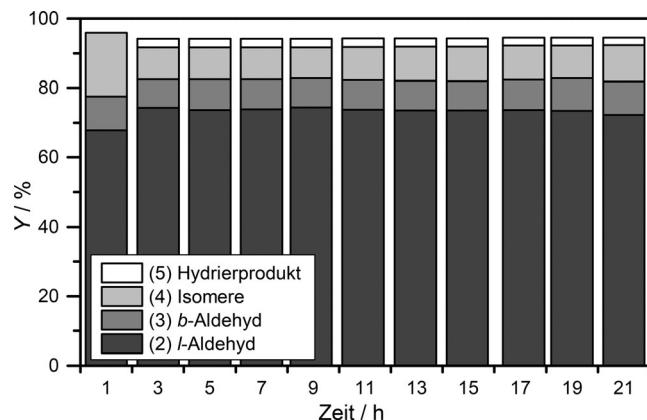


Abbildung 7. Hydroformylierung im kontinuierlichen Miniplantbetrieb; Bedingungen: $p = 20 \text{ bar}$, $\text{CO:H}_2 = 1:1$, $T_{\text{Reaktion}} = 140^\circ\text{C}$, $T_{\text{Separation}} = 5^\circ\text{C}$, $w_{n\text{-Butanol}}:w_{\text{H}_2\text{O}} = 1:1$, $m_{\text{H}_2\text{O}} = 300 \text{ g}$, $m_{\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2} = 0.275 \text{ mmol}$, $n_{\text{SulfoXantphos}} = 1.375 \text{ mmol}$, $\dot{n}_{\text{UME}} = 100.4 \text{ mmol h}^{-1}$, $\dot{V}_{n\text{-Butanol}} = 34.4 \text{ g h}^{-1}$.

konstant hohe Ausbeute des linearen Aldehyds **2** von 73% erzielt werden. Das Reaktionsverhalten im kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor ist vergleichbar mit den zuvor beschriebenen Untersuchungen im diskontinuierlich betriebenen Druckautoklaven. Im Gegensatz zu den diskontinuierlich durchgeföhrten Untersuchungen beträgt die Rhodiumkonzentration im Produktstrom der Miniplant über den dargestellten Versuchszeitraum hinweg durchschnittlich 15 ppm. Dies ist darauf zurückzuführen, dass über die Produktphase ausgetragenes Wasser nicht ersetzt wurde und das Reaktionssystem aus diesem Grund mit zunehmender Prozessdauer an Lösungsmittel für den Katalysator verarmte. Das hat einen erhöhten Katalysatoraustrag in die Produktphase zur Folge. Dennoch konnte gezeigt werden, dass eine stabile Prozessführung über 21 h ohne Auffrischung einer der Komponenten aus dem Katalysatorkreislauf möglich ist und dass trotz des im Vergleich zu den Laborversuchen erhöhten Katalysatorverlustes gleichbleibende Aktivität und Selektivität des Katalysators erhalten bleiben. Dies demonstriert die Stabilität von Katalysator und Ligand unter Prozessbedingungen.

Unsere Arbeit zeigt erstmalig die Entwicklung eines ganzheitlichen Konzepts zur Reaktion und Katalysatorabtrennung auf Basis eines wässrigen TML-Systems. Besonders hervorzuheben ist die Anwendbarkeit dieses Systems auf die Abtrennung von mittelpolaren Produkten, die am Beispiel der Hydroformylierung von 10-Undecensäuremethylester demonstriert wurde. Das zunächst im Labor entwickelte Konzept konnte erfolgreich in den kontinuierlichen Mini-

plantmaßstab übertragen werden. Weiterhin unterstützt die Verwendung „grüner“ Lösungsmittel (Wasser und 1-Butanol) nachhaltiges Handeln in der chemischen Prozessentwicklung und zeigt neue Möglichkeiten zur umweltverträglichen Prozessführung in der chemischen Industrie auf.

Danksagung

Dieses Projekt wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich InPROMPT Transregio 63, TRR63) gefördert. Wir danken der Firma Umicore für den Rhodiumprecursor und I. Henkel für die ICP-OES-Messungen. Besonderer Dank gilt B. Sc. J. Bianga und M. Sc. J. Weimann für die tatkräftige Unterstützung in dieser Forschungsarbeit.

Stichwörter: Homogene Katalyse · Hydroformylierung · Katalysatorrecycling · Prozessentwicklung · Thermomorphe Lösungsmittelsysteme

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2924–2928
Angew. Chem. **2016**, *128*, 2977–2981

- [1] American Chemical Society, „Sustainability and the Chemical Enterprise“, zu finden unter <http://www.acs.org/content/dam/acsorg/policy/publicpolicies/promote/chemicalenterprise/sustainability-and-the-chemical-enterprise.pdf>, **2015**.
- [2] P. T. Anastas, T. C. Williamson, *Green chemistry. Designing chemistry for the environment*, American Chemical Society, Washington, **1996**.
- [3] A. Behr, P. Neubert, *Applied homogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [4] a) A. Behr in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. 7, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) B. Cornils, W. Herrmann, *J. Catal.* **2003**, *216*, 23–31; c) D. J. Cole-Hamilton, R. P. Tooze, *Catalyst separation, recovery and recycling. Chemistry and process design*, Springer, Dordrecht, **2006**; d) M. Röper, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 126–135.
- [5] a) M. Benaglia, *Recoverable and Recyclable Catalysts*, Wiley, Chichester, **2009**; b) P. Barbaro, F. Liguori, *Heterogenized homogeneous catalysts for fine chemicals production. Materials and processes*, Springer, Dordrecht, **2010**; c) D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, A. Wilson, E. M. Sink, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9058–9064; d) A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 695–706.
- [6] G. Frey, G. Dämbkes, *75 Jahre Oxo-Synthese*, Klartext, Essen, **2013**.
- [7] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2144–2163; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219–2238.
- [8] K. Kunna, C. Müller, J. Loos, D. Vogt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7289–7292; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7447–7450.
- [9] A. Behr, G. Henze, R. Schomäcker, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1485–1495.
- [10] a) D. E. Bergbreiter, S. D. Sung, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1352–1366; b) C. Liu, X. Li, Z. Jin, *Catal. Today* **2015**, *247*, 82–89; c) M. Lombardo, A. Quintavalla, M. Chiarucci, C. Trombini, *Synlett* **2010**, 1746–1765; d) B. J. Cohen, M. A. Kraus, A. Patchornik, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7620–7629.
- [11] A. Behr, G. Henze, L. Juhnen, C. Awungacha, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *285*, 20–28.
- [12] a) A. Behr, C. Fängewisch, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *197*, 115–126; b) A. Behr, Q. Miao, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *222*, 127–132; c) A. Behr, N. Toslu, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, *71*, 490–493; d) A. Behr, R. Roll, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *239*, 180–184; e) A. Vorholt, P. Neubert, A. Behr, *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85*, 1540–1547; f) A. Behr, T. Seidensticker, A. J. Vorholt, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2014**, *116*, 477–485; g) Y. Yang, J. Jiang, Y. Wang, C. Liu, Z. Jin, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *261*, 288–292; h) J. Tijani, B. ElAli, *Appl. Catal. A* **2006**, *303*, 158–165; i) M. S. Shaharun, B. K. Dutta, H. Mukhtar, S. Maitra, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 273–281; j) E. Schäfer, Y. Brunsch, G. Sadowski, A. Behr, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 10296–10306.
- [13] J. Ternel, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, J.-F. Carpentier, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3191–3204.
- [14] a) T. Gaide, A. Behr, A. Arns, F. Benski, A. J. Vorholt, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2016**, *99*, 197–204; b) D. E. Bergbreiter in *Recoverable and Recyclable Catalysts*, Wiley, Hoboken **2009**; c) D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, J. D. Frels, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11105–11106.
- [15] A. Behr, A. Wintzer, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 1356–1370.
- [16] a) U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3854–3871; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3938–3956; b) A. Thomas in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. 14, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [17] a) M. Zagajewski, A. Behr, P. Sasse, J. Wittmann, *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *115*, 88–94; b) M. Zagajewski, J. Dreimann, A. Behr, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 449–457; c) Y. Brunsch, A. Behr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1586–1589; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1627–1631.
- [18] A. Behr, L. Juhnen, B. Daniel, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3168–3172.
- [19] H.-D. Hahn, G. Dämbkes, N. Rupprich, H. Bahl, G. D. Frey in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [20] T. Hamerla, A. Rost, Y. Kasaka, R. Schomäcker, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1854–1862.
- [21] H. Witte, M. Zagajewski, A. Behr, *Chem. Ing. Tech.* **2012**, *84*, 694–703.

Eingegangen am 19. November 2016
Online veröffentlicht am 28. Januar 2016