

# **Katalytische Verfahren zur Valorisierung von Carbonsäurederivaten**

**Nachhaltiger Zugang zu Dieseleratzkraftstoff aus Fettsäuremethylestern**

**und**

**Regiospezifische CN-Bindungsknüpfung an aromatischen Carbonsäuren**

vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern

zur Verleihung des akademischen Grades

'Doktor der Naturwissenschaften' genehmigte

DISSERTATION

D 386



vorgelegt von

Dipl.-Chem. Kai Pfister

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 07. Dezember 2016

Betreuer: Prof. Dr. Lukas J. Gooßen

Kaiserslautern, 2016







Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2013 bis Juli 2016 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Lukas J. Gooßen am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt.

Promotionskommission

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst

Berichterstatter: Prof. Dr. Lukas J. Gooßen

Berichterstatter: Prof. Dr. Stefan Kubik

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 07.12.2016



## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie Literaturzitate kenntlich gemacht habe. Kooperationsprojekte sind ausdrücklich als solche gekennzeichnet und die Mitarbeiter genannt. Die Arbeit liegt weder in gleicher noch in ähnlicher Form in einem anderen Prüfungsverfahren vor.

Kaiserslautern, den 15. Dezember 2016

---

(Kai Pfister)





## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Lukas Gooßen für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, sowie für seine stetige Unterstützung und die anregenden fachlichen Diskussionen. Frau Dr. Käthe Gooßen danke ich für ihre Hilfe beim Anfertigen verschiedener wissenschaftlicher Manuskripte.

Herrn Prof. Dr. Stefan Kubik gebührt mein Dank für seine Tätigkeit als Gutachter dieser Arbeit. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst für seine Bereitschaft, den Vorsitz der Prüfungskommission zu übernehmen.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreises, nämlich Agostino, Alexandre, Andreas, Benjamin, Benjamin, Bilguun, Christian, Christoph, Dagmar, Daniel, Eugen, Fan, Felix, Grégory, Guodong, Jacqueline, Janet, Jie, Kevin, Martin, Patricia, Patrizia, Philip, Pratik, Raja, Stefania, Szabolcs, Thilo, Valentina, und für die gute Arbeitsatmosphäre im Labor bedanken.

Insbesondere danke ich meinen Koautoren Dmitry, Matthias, Sabrina und Timo für die produktive Zusammenarbeit an den gemeinsamen Projekten.

Meinen ehemaligen Praktikanten Verena, Jacqueline und Annika danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung im Labor.

Ich danke unserer Sekretärin Susanne Zeigner und allen anderen Mitarbeitern der Serviceabteilungen des Fachbereichs, insbesondere der Glasbläserei und der Chemikalienausgabe für die gute Zusammenarbeit, die informativen Gespräche und die schnelle Bearbeitung von Spezialaufträgen.

Besonderer Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin für ihren Rückhalt und ihre Unterstützung während meiner Zeit an der Universität.

## Abkürzungen

Ac	Acetylgruppe
acac	Acetylacetonat
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Alk, Alkyl	Alkylgruppe
Anal.	Analyse
Ar	Arylrest
ASTM	American Society for Testing and Materials (Norm)
ATR	Attenuated total reflection
av. MCL	Durchschnittliche mittlere Kettenlänge
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BiPhePhos	6,6'-[(3,3'-Di- <i>tert</i> -butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-2,2'-yl)bis(oxy)]bis(dibenzo-[ <i>d,f</i> ][1,3,2]dioxaphosphepin)
BQ	1,4-Benzochinon
BtL	Biomass-to-Liquid
Bu	Butyl
CAAC	Cyclic (Alkyl)(Amino)-Carbene
Calcd.	Berechnet
CARB	California Air Resources Board
CDC	Cross dehydrogenative coupling
COD	1,5-Cyclooctadien
coe	Cycloocten
CSTR	Continuous stirred-tank reactor
CSV	Comma separated values
Cy	Cyclohexyl
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCE	Dichlorethen
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
$\delta$	Chemische Verschiebung
DG	Dirigierende Gruppe
Diglyme	Diglycoldimethylether
DIN	Deutsche Institut für Normung (Norm)
DMA	Dimethylacetamid
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOC	Dieseloxidationskatalysator
Dowtherm A	Mischung aus Biphenyl und Diphenylether
E-Faktor	Umweltfaktor
EGMM	Ethylenglykolmonomethylether
EN	Europäische Norm

EPA	Environmental Protection Agency
eq.	Äquivalente
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethylgruppe
et. al.	und andere
FAME	Fettsäuremethylester
FBP	Final Boiling Point
FFV	Flexible Fuel Vehicle
FT-IR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie
fur	Furyl
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektrometrie
Hal	Halogenrest
HFRR	High frequency reciprocating rig
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HR-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie
IBP	Initial Boiling Point
ICM	Isomerisierende Kreuzmetathese
IMes	1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
<sup>i</sup> Pr	Isopropylrest
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden
IR	Infrarotspektroskopie
ISM	Isomerisierende Selbstmetathese
ISO	Internationale Organisation für Normung
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
Konz.	Konzentration, Konzentrierte
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
<i>m</i>	Meta
M	Molarität
m.p.	Schmelzpunkt
MCL	Mittlere Kettenlänge
Me	Methylgruppe
Min.	Minuten
Mio.	Millionen
Mrd.	Milliarden
MS	Massenspektrometrie
neat	Lösungsmittelfrei
NetCDF	Network Common Data Form
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nuclear magnetic resonance
Ns	Nosyl, <i>p</i> -Nitrobenzolsulfonyl
<i>o</i>	Ortho
org.	Organisch
<i>p</i>	Para
PAO	Polyalphaolefin
PC	Propylencarbonat
Ph	Phenylgruppe
Phen	1,10-Phenanthrolin
pK <sub>b</sub>	Negativer dekadischer Logarithmus der Basenkonstante
ppm	Parts per million
Q	Chinolin
R	Allgemeiner organischer Rest
RME	Rapsölmethylester
RT	Raumtemperatur
SCR	Selective catalytic reduction
SET	Single electron transfer
SHOP	Shell Higher Olefin Process
SimDist	Simulierte Destillation
SIMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
SIPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
T	Temperatur
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Tf	Trifluormethylsulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
THG	Treibhausgas
TOF	Turnover frequency
Tol	Tolyl oder Toluol
TON	Turnover number
Ts	4-Tolylsulfonyl
μW	Mikrowelle
X	Allgemeine Abgangsgruppe
XtL	Anything to Liquid

## Nummerierung der Verbindungen

Die vorliegende Doktorarbeit besteht zu einem Teil aus originalen Veröffentlichungstexten, in denen alle Verbindungen unabhängig voneinander nummeriert wurden. Zum besseren Verständnis wurde die Nummerierung der Publikationen beibehalten und die Verbindungen in den jeweiligen Unterkapiteln getrennt voneinander nummeriert. Werden Verbindungen in einem Unterkapitel hinzugefügt, die nicht in einer Publikation enthalten sind, dann werden diese im entsprechenden Kapitel neu nummeriert. Die Bezeichnung setzt sich jeweils aus der Nummer der Überschrift und einer durchlaufenden Nummer zusammen. Die Verbindung 1b aus Kapitel 5 trägt beispielsweise die Nummer 5-1b. Davon ausgenommen sind die universell verwendeten Bezeichnungen der wichtigsten Rutheniumkatalysatoren und der Isomerisierungskatalysatoren, die in Kap. 4 eingesetzt werden. Allgemeine Strukturen in Schemata, die nur generelle Konzepte zeigen, werden nicht nummeriert. Zwischenstufen in Katalysezyklen werden jeweils im Zyklus und der dazugehörigen Erklärung mit Buchstaben bezeichnet.

## Veröffentlichungen

Die meisten Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht bzw. in Kooperation mit der Umicore AG & Co. KG patentiert:

1. D. Katayev, K. F. Pfister, T. Wendling, L. J. Gooßen, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9902-9905: *Copper-Mediated ortho-Nitration of (Hetero)Arenecarboxylates*.
2. K. F. Pfister, M. F. Grünberg, L. J. Gooßen, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 3302-3306: *Synthesis of Allylarenes via Catalytic Decarboxylation of Allyl Benzoates*. Highlight in *Synfacts* **2014**, 10(11), 1198.
3. L. J. Gooßen, K. F. Pfister, S. Baader, EP16160396.4, **2016**, zur Patentanmeldung eingereicht: *Biofuel and method for preparation by isomerizing metathesis*.
4. K. F. Pfister, S. Baader, M. Baader, S. Berndt, L. J. Gooßen, **2016**, Eingereicht zur Publikation: *Biofuel generated by low-energy refining of rapeseed oil with (bio)ethylene for use in contemporary diesel engines*.

## Konferenzbeiträge

1. **Vortrag:** K. F. Pfister, S. Baader, L. J. Gooßen, 8<sup>th</sup> Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry, Karlsruhe **2015**: *Isomerizing Metathesis as an Efficient Tool for the Generation of Biodiesel from Rapeseed Oil*.
2. K. F. Pfister, L. J. Gooßen, JCF Frühjahrssymposium, Berlin **2013**: *New Sustainable Allylations of Benzoic Acid Derivatives*.
3. K. F. Pfister, L. J. Gooßen, GDCh Wissenschaftsforum, Darmstadt **2013**: *New Sustainable Allylations of Benzoic Acid Derivatives*.
4. D. Katayev, K. F. Pfister, T. Wendling, L. J. Gooßen, 2<sup>nd</sup> International Symposium on C-H Activation, Rennes **2014**: *Copper Mediated ortho-Nitration of (Hetero)Arenecarboxylates*.
5. K. F. Pfister, M. F. Grünberg, L. J. Gooßen, 24<sup>th</sup> International Symposium: Synthesis in Organic Chemistry, Cambridge **2015**: *Synthesis of Allyl Arenes via Catalytic Decarboxylation of Allyl Benzoates*.
6. K. F. Pfister, S. Baader, L. J. Gooßen, GDCh Wissenschaftsforum, Dresden **2015**: *Matching the Boiling Point Curve of Petrodiesel by Isomerizing Metathesis of Rapeseed Oil Methyl Ester*.

## Inhaltsverzeichnis

1	Kurzzusammenfassung.....	1
2	Struktur der Arbeit .....	3
3	Katalyse in der nachhaltigen Chemie.....	4
3.1	Definition der Nachhaltigkeit in der Chemie .....	4
3.2	Katalyse als Schlüsseltechnologie zur grünen Chemie .....	6
4	Nachhaltige Herstellung von Biokraftstoff .....	10
4.1	Einleitung .....	10
4.1.1	Erneuerbare Kraftstoffe .....	10
4.1.2	Nachhaltigkeit von erneuerbaren Kraftstoffen .....	13
4.1.3	Erneuerbare Kraftstoffe zur Nutzung in Fahrzeugen .....	16
4.1.3.1	Elektrische Energie .....	16
4.1.3.2	Wasserstoff .....	17
4.1.3.3	Biokraftstoffe der ersten Generation.....	18
4.1.3.4	Biokraftstoffe der zweiten Generation.....	24
4.1.3.5	Biokraftstoffe der dritten Generation.....	25
4.1.4	Kompatibilität von Biokraftstoffen mit modernen Motoren .....	26
4.1.4.1	Abgasnachbehandlung bei Dieselmotoren.....	28
4.1.5	Isomerisierende Olefinmetathese .....	31
4.1.5.1	Bedeutung und Zielsetzung.....	31
4.1.5.2	Tandemreaktionen.....	32
4.1.5.3	Entwicklung der isomerisierenden Olefinmetathese.....	33
4.2	Aufgabenstellung .....	42
4.3	Ergebnisse und Diskussion.....	44
4.3.1	Hintergrund und Vorarbeiten.....	44

4.3.2	Optimierung der isomerisierenden Metathese von RME mit 1-Hexen .....	51
4.3.3	Optimierung des Siedeverhaltens durch isomerisierende Hexenolyse .....	57
4.3.4	Entwicklung einer Simulation zur Vorhersage der Produkteigenschaften .....	63
4.3.5	Entwicklung der isomerisierenden Ethenolyse von RME .....	73
4.3.5.1	Numerische Vorhersage der Reaktionsparameter .....	73
4.3.5.2	Isomerisierende Metathese mit vorgelagerter Ethenolyse .....	79
4.3.5.3	Entwicklung der einstufigen isomerisierenden Ethenolyse von RME .....	84
4.1	Zusammenfassung und Ausblick .....	125
5	C-N Bindungsknüpfung an aromatischen Carbonsäuren .....	129
5.1	Einleitung .....	129
5.1.1	Regiospezifische C-N-Bindungsknüpfung an aromatischen Carbonsäuren .....	129
5.1.2	Carbonsäuren in der organischen Synthese .....	132
5.1.2.1	Die Carboxygruppe als dirigierende Gruppe .....	135
5.1.3	Carbonsäuredirigierte C-N-Bindungsknüpfungen .....	137
5.2	Aufgabenstellung .....	139
5.3	Ergebnisse und Diskussion .....	140
5.4	Regiospezifische CN-Bindungsknüpfung an aromatischen Carbonsäuren .....	140
5.4.1	Kupfervermittelte <i>ortho</i> -Nitrierung aromatischer Carbonsäurederivate .....	140
5.4.2	Decarboxylierende Aminierung von Benzoesäuren .....	149
5.1	Zusammenfassung .....	154
6	Decarboxylierende Allylierung von Allylbenzoaten .....	155
7	Experimenteller Teil .....	162
7.1	Verwendete Materialien und Methoden .....	162
7.1.1	Chemikalien und Lösungsmittel .....	162
7.1.1	Allgemeine Analytische Methoden .....	163
7.1.2	Durchführung von Parallelreaktionen .....	166
7.1.3	Mikrowellenreaktionen .....	168



---

7.1.4	Durchführung von Versuchen in Autoklaven und Fisher-Porter-Gläsern....	168
7.1.5	Durchführung von Versuchen in Gasflussreaktoren .....	170
7.1.6	Fahrbarer Teststand zum Betrieb des Modellmotors.....	173
7.2	Herstellung von Biokraftstoff.....	174
7.2.1	Katalysatoren .....	174
7.2.1.1	Synthesevorschrift für Ru-CAAC.....	174
7.2.1.2	Versuche zur Synthese des Umicore M42 CAAC-Derivats 4-7.....	176
7.2.2	Darstellung der ungesättigten Ester .....	178
7.2.3	Identification of a catalyst system for the model reaction of RME and 1-hexene	179
7.2.4	Optimization of the boiling behavior with different 1-hexene/RME ratios .	182
7.2.5	Simulation of the isomerizing hexenolysis reaction mixtures.....	185
7.2.6	Development of the isomerizing ethenolysis of RME.....	190
7.2.7	Analysis of the physical properties of the product blends.....	191
7.3	<i>ortho</i> -Nitrierung von Benzoessäurederivaten .....	193
7.4	Decarboxylierende Allylierung .....	222
7.4.1	Synthesis of starting esters .....	222
7.4.2	Synthesis of allyl- and cinnamyl benzenes.....	231
8	Literaturverzeichnis.....	238
9	Lebenslauf .....	248



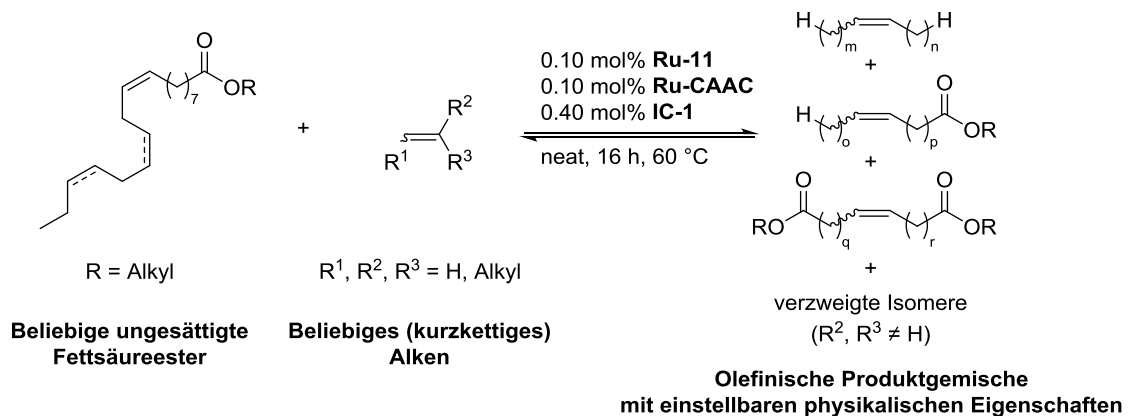




# 1 Kurzzusammenfassung

Die übergeordnete Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Entwicklung katalytischer Verfahren, um damit neue Nutzungsmöglichkeiten für Carbonsäuren und deren Derivate in der chemischen Wertschöpfungskette zu schaffen.

Reiner Biodiesel ist mit modernen Motoren aufgrund seines ungünstigen Siedeverhaltens nur eingeschränkt kompatibel. Im ersten Projekt wurde daher ein Verfahren entwickelt, einen Biokraftstoff mit einem Siedeverhalten von kommerziellem Diesel herzustellen. Dazu wurde eine lösungsmittelfreie isomerisierende Ethenolyse von Pflanzenölestern entwickelt, mit der Produktgemische aus Olefinen, Mono- und Diestern mit genau definierten physikalischen Eigenschaften erzeugt werden können (Schema 1).



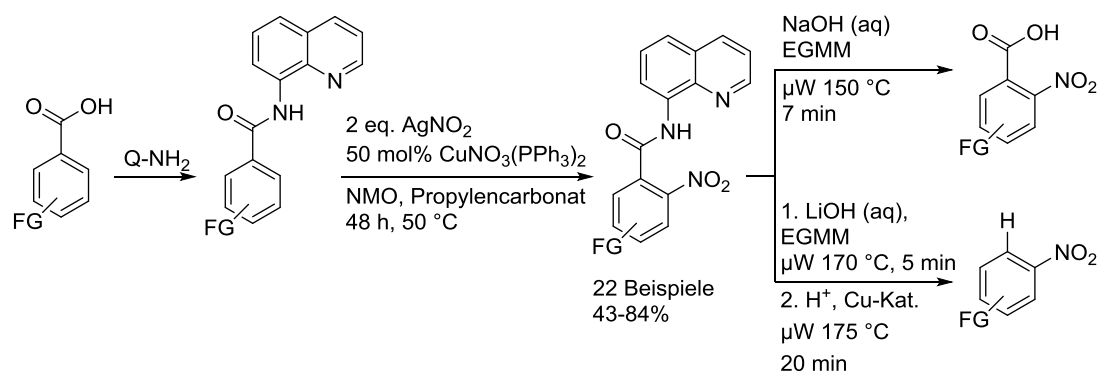
Schema 1. Isomerisierende Kreuzmetathese zur Herstellung von Biokraftstoff aus Fettsäureestern und Alkenen (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H).

Die Reaktion von Pflanzenölestern mit Alkenen verläuft mit minimalem Energiebedarf, maximaler Atomeffizienz, ohne Lösungsmittel und praktisch abfallfrei und folgt somit den Prinzipien grüner Chemie. Es werden unterschiedliche industrielle Pflanzenölmethylester, sowie verschiedene kurzkettige Olefine toleriert. Mit diesem Verfahren wurde aus Rapsölmethylester (RME) und Ethen ein Biokraftstoff hergestellt, der alle spezifizierten Grenzwerte hinsichtlich des Siedeverhaltens von Dieselkraftstoffen erfüllt.

Mit Hilfe einer numerischen Simulationsmethode wurde ein Zusammenhang zwischen den katalytischen Parametern der isomerisierenden Metathese und der chemischen Zusammensetzung des Produktgemischs hergestellt. Damit wurden die Zielvorgaben für die anschließende systematische Reaktionsoptimierung errechnet. Das in Kooperation mit der Umicore AG & Co. KG patentierte Katalysatorsystem besteht aus dem

Isomerisierungskatalysator  $[\text{Pd}(\mu\text{-Br})(t\text{Bu}_3\text{P})_2]$  (**IC-1**, 0.40 mol%), dem gegenüber Ethen stabilen Metathesekatalysator Umicore M73 SIPr (**Ru-11**, 0.10 mol%), sowie Bertrands hoch spezialisiertem Ethenolysekatalysator **Ru-CAAC** (0.10 mol%). Die TONs von Metathese- und Isomerisierungsreaktion betragen dabei 15000 bzw. 3000, was für lösungsmittelfreie Reaktionen in Gegenwart von Ethen gute Werte darstellt.

Im zweiten Teilprojekt wurde ein neuer Zugang zu in *ortho*-Position nitrierten aromatischen Carbonsäurederivaten entwickelt. Da eine direkte carboxylatdirigierte *ortho*-Nitrierung nicht gelang, wurde die Säuregruppe temporär mit 8-Aminoquinolin zum Amid derivatisiert (Schema 2).



Schema 2. *Ortho*-Nitrierung aromatischer Carbonsäureamide und anschließende Abspaltung der dirigierenden Gruppe.  $\mu\text{W}$  = Mikrowelle.

Die einzigartig effektive dirigierende Gruppe ermöglicht die *ortho*-selektive Nitrierung von substituierten aromatischen Carbonsäuren bei nur 50 °C. Der präformierte Kupferkomplex  $\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_2$  vermittelt zusammen mit dem Oxidationsmittel NMO selektiv die Mononitrierung in guten Ausbeuten. Das System toleriert eine große Breite funktioneller Gruppen, sowie fünf- und sechsgliedrige Heteroaromaten.

Im Gegensatz zu klassischen Verfahren mit stickstoffhaltigen dirigierenden Gruppen, die im Produkt verbleiben, gelang es uns, eine schnelle Methode zur mikrowellenunterstützten Verseifung zu entwickeln. Dadurch ist es möglich, nach der Nitrierung *in situ* eine Protodecarboxylierung des aktivierten Amids durchzuführen und den Nitroaromaten zu erhalten. Alternativ kann durch Verseifung das Carboxylat dargestellt werden, welches als Anker für anschließende decarboxylierende Kupplungsreaktionen fungieren kann.

## 2 Struktur der Arbeit

Die vorliegende Dissertation besteht aus zwei voneinander unabhängigen Themenkomplexen. Der Hauptteil der Arbeit behandelt die Entwicklung eines erneuerbaren Dieselmotors mit Kompatibilität zu heutigen Motoren. Im zweiten Teil werden mehrere Arbeiten zur C-N Bindungsknüpfung an aromatischen Carbonsäuren vorgestellt, wobei die *ortho*-Nitrierung den Schwerpunkt bildet. Von der decarboxylierenden Allylierung von Benzoesäureestern, die ihren Ursprung in meiner Diplomarbeit hatte, wird hier nur der Teil behandelt, der im Rahmen der Dissertation entstanden ist.

Aufgrund der teilkumulativen Form dieser Dissertation enthält diese Arbeit drei englischsprachige Originaltexte eigener Veröffentlichungen in internationalen wissenschaftlichen Fachzeitschriften. Die jeweiligen Publikationen werden durch deutschsprachige Passagen eingeleitet und in den Kontext meiner Arbeit zu den entsprechenden Projekten gesetzt.

Nach einer übergreifenden Einleitung zur Katalyse werden alle Themengebiete unabhängig voneinander eingeleitet. Die Relevanz von flüssigen Biokraftstoffen wird im Kontext alternativer erneuerbarer Energieträger verdeutlicht. Anhand eines Exkurses in die Motortechnik werden die Limitierungen von heutigem Biodiesel erläutert und damit der Grund für den Hauptteil dieser Arbeit erklärt. Außerdem wird das verwendete chemische Werkzeug, die isomerisierende Olefinmetathese, näher beschrieben. Als Hintergrund für den zweiten Teil der Arbeit wird der Stand der Forschung in der regiospezifischen C-N Bindungsknüpfung von aromatischen Carbonsäuren vorgestellt.

Die Zielsetzung der beiden Hauptprojekte befindet sich in den jeweiligen Unterkapiteln 4.2 und 5.2, die Ergebnisse aller Projekte werden am Ende der jeweiligen Kapitel diskutiert und in Kapitel 0 kurz zusammengefasst.

Kapitel 7 enthält die Spezifikationen aller eingesetzten Messinstrumente, alle Versuchsvorschriften, die Charakterisierung aller relevanten hergestellten Verbindungen und das Skript der MATLAB-Simulation aus Kap. 4.3.4.

## 3 Katalyse in der nachhaltigen Chemie

### 3.1 Definition der Nachhaltigkeit in der Chemie

Der Begriff Nachhaltigkeit beschreibt allgemein ein „Prinzip, nach dem nicht mehr verbraucht werden darf, als jeweils nachwachsen, sich regenerieren [oder] künftig wieder bereitgestellt werden kann“.<sup>[1]</sup> Das Konzept hat seinen Ursprung in der mittelalterlichen Bewirtschaftung von Waldgebieten in Südeuropa, bei der immer nur so viel Holz entnommen werden durfte, wie durch Bepflanzungen nachwuchs.<sup>[2]</sup> Anfang des 18. Jahrhunderts fand der Begriff durch Hans Carl von Carlowitz Eingang in den deutschsprachigen Raum.<sup>[3]</sup>

In Ermangelung einer allgemein anerkannten Definition wird die nachhaltige Entwicklung heute hauptsächlich in einem interdisziplinären Kontext betrachtet. Diese Sichtweise wurde unter anderem durch den Brundtland-Bericht der Weltkommission für Umwelt und Entwicklung von 1987 und die 1995 eingerichtete Enquete-Kommission „Schutz des Menschen und der Umwelt“ etabliert.<sup>[4]</sup> Der Brundtland-Bericht prägte die Nachhaltigkeit allgemein als eine fortlaufende Entwicklung, die sich auf Gegenwart und Zukunft bezieht: „Sustainable development is development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs“.<sup>[5]</sup>

Ökologische, ökonomische und soziale Gesichtspunkte sollen gleichberechtigt und sich gegenseitig unterstützend als Leitbild für nachhaltiges Handeln dienen.<sup>[6]</sup> In der Wirtschaft existieren weitere, meist daraus abgeleitete Definitionen und konkrete Auslegungen der Nachhaltigkeit.<sup>[7]</sup> Die chemisch-pharmazeutische Industrie ist mit einem Gesamtumsatz von ca. 190 Mrd. Euro (2014)<sup>[8]</sup> ein zentrales Werkzeug zur Sicherstellung einer nachhaltigen Entwicklung der Industrie. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker versteht unter dem Konzept der Nachhaltigkeit „die Nutzung stofflicher Ressourcen und deren Umwandlung ohne Schaden für zukünftige Generationen“.<sup>[9]</sup> Durch die Vielfalt von abhängigen Industriezweigen wie beispielsweise der Kunststoffbranche, Automobil- und Maschinenbau, sowie Baustoff- und Lebensmittelindustrie kann die Chemie erhebliche Auswirkungen auf die Nachhaltigkeit haben. Die Entwicklung neuer Prozesse und Produkte in der chemischen Industrie hat daher direkten Einfluss auf die Umweltfreundlichkeit und Nachhaltigkeit nachgeschalteter Produktketten. Ein Beispiel ist die Entwicklung von biologisch abbaubaren, erneuerbaren Schmierstoffen.<sup>[10]</sup> Die zunehmende Qualität dieser „grünen“ Öle führt zu einer steigenden



Verwendung im Maschinen- und Automobilbau und damit zu einer geringeren Verschmutzung der Umwelt durch Austrag konventioneller Öle.

Die konkreten Herausforderungen der Chemie liegen dabei in einer Umstellung auf umweltfreundliche, abfallarme Produktionsverfahren. Langfristig sollen Biomasse und Abfallstoffe wie CO<sub>2</sub> als Einsatzstoffe in die Wertschöpfungskette integriert werden und klassische giftige oder gefährliche Chemikalien ersetzt werden. Paul T. Anastas und John C. Warner von der amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA verfassten 1998 die zwölf Prinzipien der grünen Chemie, die seitdem als Richtlinie für die Entwicklung nachhaltiger chemischer Prozesse gelten.<sup>[11-13]</sup>

1. Abfälle vermeiden statt entsorgen
2. Atomökonomische Synthesen verwenden
3. Eingesetzte und erzeugte Stoffe sollen möglichst wenig toxisch sein
4. Entwicklung von ungefährlicheren Chemikalien mit funktionalen Eigenschaften
5. Hilfsstoffe und Lösungsmittel sollen vermieden werden
6. Energiebedarf chemischer Synthesen soll minimiert werden
7. Einsatzstoffe sollen aus nachwachsenden Quellen stammen
8. Unnötige Derivatisierung soll vermieden werden
9. Einsatz katalytischer Verfahren statt stöchiometrischer Reaktionen
10. Produkte sollen nach ihrem Einsatz biologisch abbaubar sein
11. Reaktionen sollen zur Vermeidung von Abfall in Echtzeit überwacht werden
12. Einsatzstoffe und Prozesse sollen intrinsisch sicher sein

Im Gegensatz zu klassischen Umweltschutzbetrachtungen zielt die grüne Chemie darauf ab, Abfälle und nicht verwertbare Koppelprodukte bereits im Ansatz zu vermeiden, anstatt sie in aufwendigen Verfahren abzutrennen und zu entsorgen. Auch betrachtet die grüne Chemie immer den Gesamtprozess einer industriellen Synthese. Während die einzelne Reaktion noch „grün“ erscheinen kann, müssen bei der Entwicklung von nachhaltigen Verfahren auch die Herstellung, die Gefährlichkeit der Einsatzstoffe und die daraus resultierenden Kosten für Lagerung und Transport berücksichtigt werden.<sup>[14]</sup>

Um die Umweltfreundlichkeit und Nachhaltigkeit chemischer Reaktionen zu quantifizieren, werden verschiedene Kennzahlen herangezogen. Roger Sheldon etablierte 1994 den Environmental Factor (E-Faktor), der zusammen mit der Atomökonomie heute einer der am häufigsten eingesetzten Messwerte ist.<sup>[15-17]</sup> Der E-Faktor berechnet sich aus dem Quotient  $E = \frac{\Sigma \text{Abfallmasse}}{\text{Produktmasse}}$ , wobei zum Abfall alle gebildeten Stoffe außer dem Produkt

gezählt werden. Durch diese Kennzahl ist der Vergleich der Abfallintensivität verschiedener Prozesse möglich. Beispielsweise läuft die katalytische Herstellung von Petro- und Grundchemikalien in der Regel mit sehr geringen E-Faktoren von 0.1 bis 5 ab.<sup>[16]</sup> Bei der Weiterverarbeitung zu Feinchemikalien und pharmazeutischen Wirkstoffen, die meist in mehrstufigen, nicht katalytischen Reaktionen hergestellt werden, fällt dagegen die bis zu 100-fache Menge Abfall an.

Die 1991 von Barry Trost vorgestellte Atomökonomie beschreibt, wie viele Atome der Startmaterialien sich im Produkt wiederfinden (Molare Masse des Produkts / Summe der Molaren Massen der Edukte \* 100 %).<sup>[18,19]</sup> Dieses Konzept erlaubt bereits in der Entwicklungsphase einer Reaktion eine Abschätzung der Nachhaltigkeit und wird daher in den Richtlinien der grünen Chemie ausdrücklich genannt.

Die Kernforderung der grünen Chemie, auf die sich auch die beiden vorgestellten Kennzahlen beziehen, ist die Vermeidung von Abfall bzw. die effiziente Nutzung von Einsatzstoffen. Der Schlüssel zu diesen Zielen ist der Einsatz moderner katalytischer Technologien anstelle klassischer stöchiometrischer Verfahren.<sup>[16,20]</sup>

### **3.2 Katalyse als Schlüsseltechnologie zur grünen Chemie**

Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit, mit der eine chemische Reaktion das Gleichgewicht erreicht, erhöht. Er nimmt an der Reaktion teil, wird selbst aber nicht verbraucht. Katalysatoren ändern die Aktivierungsenergie und damit die Kinetik einer Reaktion, ohne jedoch die Thermodynamik zu beeinflussen. Die Entwicklung der Katalyse ist seit ihrer Entdeckung durch Döbereiner und Berzelius im frühen 19. Jahrhundert eng verbunden mit der nachhaltigen Wertschöpfung in der chemischen Industrie.<sup>[21,22]</sup> Wilhelm Ostwald legte 1894 mit seiner erstmaligen Definition eines Katalysators das Fundament für die Entwicklung der Katalyse zu ihrer heutigen industriellen Bedeutung.<sup>[23-26]</sup> Dazu beigetragen haben insbesondere großtechnische Prozesse für Grundchemikalien wie beispielsweise das Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure, das Fischer-Tropsch-Verfahren<sup>[27]</sup> zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe aus Synthesegas, die Olefinpolymerisation nach Ziegler und Natta,<sup>[28]</sup> der Shell Higher Olefin Prozess (SHOP)<sup>[29]</sup> zur Produktion von  $\alpha$ -Olefinen, die Hydrodesulfurierung und der Claus-Prozess<sup>[30]</sup> zur Veredelung von Mineralöl bei gleichzeitiger Herstellung von Schwefel und die Fetthärtung zur Herstellung von Margarine.<sup>[31]</sup> Den größten Einfluss auf Wirtschaft und Gesellschaft hatte

jedoch das Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelte Haber-Bosch-Verfahren und die nachgeschaltete Ostwald-Oxidation, mit denen es möglich wurde, Ammoniak und Salpetersäure und damit künstliche Stickstoffdünger aus den Elementen zu erzeugen.<sup>[32]</sup> Man geht davon aus, dass heute mehr als 40 % der Weltbevölkerung auf Stickstoff aus dem Haber-Bosch-Verfahren angewiesen sind.<sup>[33]</sup>

Neuere Entwicklungen sind außerdem die katalytische Reinigung von Autoabgasen, sowie die asymmetrische Katalyse, die Olefinmetathese und die katalytischen Kreuzkupplungen. Für letztere Arbeiten erhielten Knowles, Noyori und Sharpless (2001), Chauvin, Grubbs und Schrock (2005) und Heck, Negishi und Suzuki (2010) jeweils den Nobelpreis in Chemie.<sup>[34]</sup>

Die Katalyse ist heute für ca. 90 % aller industriellen chemischen Prozesse unentbehrlich, 15-20 % der Wirtschaft in Industriestaaten hängen direkt von der Katalyse und durch Katalyse produzierten Produkten ab.<sup>[35]</sup>

Obwohl die grundlegenden Prinzipien allgemein gültig sind, wird heute zwischen homogener, heterogener und Bio- oder Enzymkatalyse unterschieden.

- Homogene Katalyse bezeichnet den Fall, in dem Katalysator und Edukte in derselben Phase vorliegen, meist in der flüssigen Phase oder einem Lösungsmittel. Die Katalysatoren sind dabei in der Regel eindeutig definierte und charakterisierte Verbindungen.
- Heterogene Katalyse beschreibt alle Fälle, in denen Katalysator und Edukte in verschiedenen Phasen vorliegen. Im häufigsten Fall, auch als klassische heterogene Katalyse bezeichnet, werden flüssige oder gasförmige Substrate an festen Katalysatoren umgesetzt.
- In der Bio- oder Enzymkatalyse werden hoch spezialisierte Enzyme als Katalysatoren verwendet.

Zur Beschreibung der Qualität eines Katalysators wurden mehrere Kennzahlen eingeführt. Für den wirtschaftlichen Betrieb eines katalytischen Prozesses ist es nötig, dass der Katalysator seine Aktivität über einen möglichst langen Zeitraum beibehält. Die Turnover Number (TON) beschreibt die Anzahl an Katalysezyklen, die ein Katalysator durchläuft, bevor er inaktiv wird. Zur Einordnung der Effizienz wird allgemein die Turnover Frequency (TOF) als TON pro Zeiteinheit angegeben. In der homogenen Katalyse beziehen sich TON und TOF auf ein Katalysatormolekül. In der heterogenen Katalyse, bei der die Anzahl aktiver Zentren auf der Katalysatoroberfläche oft nicht genau angegeben werden kann, werden TON und TOF entweder für ein aktives Zentrum oder ein Gramm Katalysator angegeben. Aus der

heterogenen Katalyse stammt auch der Begriff der Katalysatorstandzeit, der zeitlichen Dauer, in der die Aktivität und Selektivität eines Katalysators ausreichend hoch für einen wirtschaftlichen Betrieb des Prozesses sind.<sup>[36]</sup>

Die meisten industriell realisierten katalytischen Prozesse werden an heterogenen Katalysatoren durchgeführt, im allgemeinen feste Säuren, Basen, Metallen oder Metalloxiden. Heterogene Katalysatoren besitzen im Vergleich zu Homogenen meist längere Standzeiten und lassen sich erheblich leichter vom Produkt abtrennen, was für großtechnische Anlagen entscheidend ist. Außerdem lassen sich verbrauchte heterogene Katalysatoren sehr leicht wieder aufbereiten. Nachteilig sind die drastischen Reaktionsbedingungen und die oft mangelhafte Selektivität. Heterogen katalysierte Reaktionen sind daher hochgradig optimierte und spezialisierte Verfahren, die sich zur ökonomischen Produktion großer Mengen Basischemikalien eignen.<sup>[37-39]</sup>

Die homogene Katalyse mit gelösten Säuren und Basen, organischen Verbindungen oder gelösten Übergangsmetallsalzen und -komplexen zeichnet sich dagegen durch leichter zugängliche Reaktionsmechanismen aus. Beispielsweise wurde der Mechanismus der Ammoniaksynthese nach dem heterogenen Haber-Bosch-Verfahren erst ca. 100 Jahre nach Patentierung des Prozesses hinreichend genau beschrieben.<sup>[40]</sup> Die Mechanismen homogener katalysierter Reaktionen sind dagegen auf molekularer Ebene relativ gut erforscht, was eine gezielte Entwicklung von neuen Katalysatoren ermöglicht. Die Elementarreaktionen lassen sich meist durch einfache spektroskopische Methoden charakterisieren. Aktivität und Selektivität homogener Katalysatoren sind bei in der Regel milden Reaktionsbedingungen sehr hoch. Die große Anzahl katalytisch aktiver Metalle und eine Vielfalt dafür verfügbarer Liganden ermöglicht es, die sterischen und elektronischen Eigenschaften homogener Katalysatoren für eine große Breite verschiedener Reaktionen anzupassen. Aus diesem Grund finden sie Anwendung in der Herstellung vieler Feinchemikalien, Pharmazeutika und Agrochemikalien. Der intrinsische Nachteil homogener Katalysatoren ist deren schwierige Abtrennung von der Reaktionsmischung. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen darf das teure und teilweise gesundheitsschädliche Katalysatormetall nicht mit dem Produkt ausgeschleust werden.<sup>[41]</sup>

Der langsam einsetzende Wandel von fossilen zu erneuerbaren Ressourcen in der chemischen Industrie benötigt effiziente katalytische Methoden, um nachwachsende Rohstoffe wie Zucker, Öle und Fette als Einsatzstoffe zugänglich zu machen.<sup>[42]</sup> Die Katalysatoren müssen dafür für die Besonderheiten von natürlich vorkommenden Stoffen, wie

beispielsweise variable Zusammensetzungen oder Verunreinigungen, ausgelegt werden. Homogene Katalysatorsysteme eignen sich wegen ihrer hohen Flexibilität hierfür besonders und wurden in den letzten Jahren in dieser Hinsicht stark weiterentwickelt.<sup>[43]</sup>

## 4 Nachhaltige Herstellung von Biokraftstoff

### 4.1 Einleitung

#### 4.1.1 Erneuerbare Kraftstoffe

Ein Kraftstoff ist eine Substanz, die in einer Verbrennungskraftmaschine als Energiequelle verbrannt wird. Definitionsgemäß fallen alle festen, flüssigen und gasförmigen Kraftstoffe, auch wenn sie chemisch identisch mit konventionellen Kraftstoffen sind, in die Gruppe der erneuerbaren Kraftstoffe, wenn sie aus erneuerbaren Rohstoffen hergestellt wurden.<sup>[44]</sup>

Bereits kurz nach Erfindung des Dieselmotors im frühen 20. Jahrhundert wurden erneuerbare Kraftstoffe zum Antrieb dieser Motoren verwendet. Trotz teilweise unsicherer Quellenlage gilt als gesichert, dass bereits auf der Weltausstellung 1900 in Paris ein spezieller Dieselmotor von Rudolph Diesel demonstrationsweise mit Pflanzenöl betrieben wurde.<sup>[45]</sup> Vor dem Hintergrund der zu dieser Zeit üblichen Synthese vieler Gebrauchskemikalien aus landwirtschaftlichen Ressourcen war die Verwendung von Pflanzenölen naheliegend. Die damaligen Dieselmotoren waren noch in der Lage, ohne größere Modifikationen der Einspritzsysteme eine große Zahl verschiedener Kraftstoffe bis hin zu Kohlestaub zu verbrennen.<sup>[46]</sup> Strategische Betrachtungen führten dazu, Dieselmotoren für die Verwendung von Palmöl auszulegen. Dadurch sollten die afrikanischen Kolonien, in denen viele Pflanzenöle reichlich verfügbar waren, ihren Kraftstoffbedarf lokal decken.<sup>[47]</sup> Durch den geringen Preis und die stetig steigende Verfügbarkeit von Erdöl in den frühen 1910er Jahren verdrängten Petroleum und der noch heute verwendete Dieselmotorkraftstoff in der Folgezeit jedoch alle alternativen Kraftstoffe vom Markt. In den darauf folgenden 100 Jahren wurde der Dieselmotor, wie auch alle anderen Verbrennungsmotoren und Gasturbinen, an die Eigenschaften fossiler Kraftstoffe angepasst.<sup>[48]</sup> Heutige Dieselmotoren können daher in der Regel nicht uneingeschränkt mit allen erneuerbaren Kraftstoffen betrieben werden (vgl. Kap. 4.1.4).

Die Verwendung und die Erforschung erneuerbarer Kraftstoffe beschränkten sich lange auf Zeiten der Rohölverknappung. Beispielsweise wurde in den 1940er Jahren neben der Kohleverflüssigung nach weiteren Alternativen zu teuren bzw. schwer verfügbaren fossilen Kraftstoffen gesucht.<sup>[49]</sup> Die Verwendung alternativer Kraftstoffe wurde nach dem Krieg jedoch schnell wieder eingestellt, als billiges Erdöl aus den Golfstaaten verfügbar wurde. Die Abhängigkeit der weltweiten Energiewirtschaft von dieser relativ kleinen Region führte in

den 1970er Jahren zu zwei Ölkrisen (1973 durch Exportembargo, 1979 durch Revolution). Diese Verknappung des Öls und die umweltpolitischen Prognosen des Club of Rome<sup>[50]</sup> im selben Zeitraum initiierten ein langsames Umdenken in der Gesellschaft. Das Wissen um die Endlichkeit fossiler Ressourcen und der Wunsch nach Energiesicherheit führten zu einer bis heute andauernden Renaissance der Biokraftstoffe. Deren Entwicklung wird stark gefördert; gesellschaftlich spielen Umweltschutz, Klimaerwärmung und stabile Preise für Endverbraucher eine Rolle, von politischer und wirtschaftlicher Seite werden eine Unabhängigkeit von Rohölimporten und eine langfristig stabile Energieversorgung gefordert.<sup>[51]</sup>

Die Entwicklung von Biokraftstoffen wird bisher durch politische Vorgaben und Subventionen abgesichert, da Biokraftstoffe bei den aktuellen Rohölpreisen, insbesondere seit dem Preissturz Ende 2014, wirtschaftlich noch nicht konkurrenzfähig zu fossilen Kraftstoffen sind (Abbildung 1).

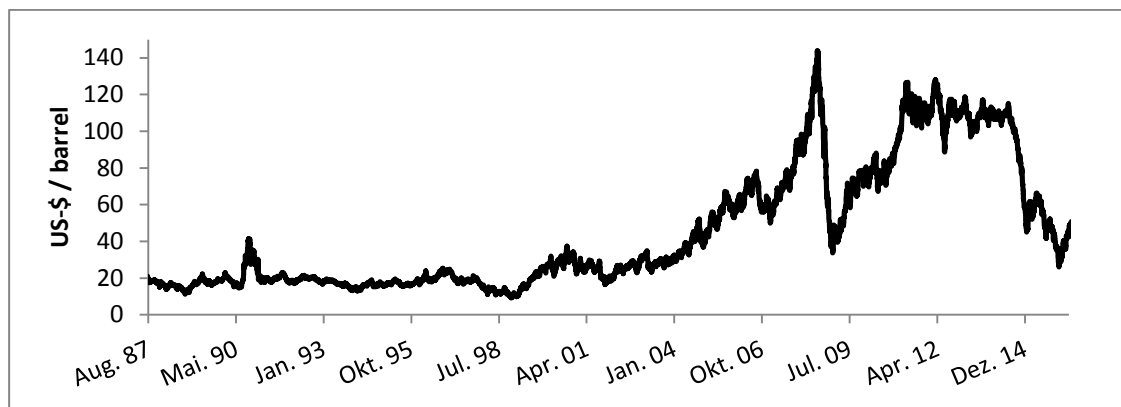


Abbildung 1. Entwicklung des Ölpreises in den letzten 30 Jahren (Brent US-\$/Barrel).<sup>[52]</sup>

In den USA wird durch den Renewable Fuel Standard die Beimischung von erneuerbaren Kraftstoffen zu kommerziellem Treibstoff vorgeschrieben.<sup>[53]</sup> In der Europäischen Union legt die Richtlinie 2009/28/EC<sup>[54]</sup> das verbindliche Ziel fest, bis zum Jahr 2020 mindestens 20 % des Energieverbrauchs aus erneuerbaren Quellen zu decken. 2014 betrug der Anteil erneuerbarer Energien bereits 15,3 %. Kraftstoffe müssen bis 2020 einen Anteil von mindestens 10 % Biokraftstoff enthalten.

Für die Zukunft sieht die europäische Energiestrategie 2030 vor, den Anteil erneuerbarer Energien am Gesamtverbrauch auf 27 % zu erhöhen.<sup>[55]</sup> Für den zukünftigen Anteil erneuerbarer Bestandteile in Kraftstoffen wurde allerdings von der EU noch keine verbindliche Quote festgelegt. Die Produktion von erneuerbaren Kraftstoffen ging daher 2015 in Europa um 0,6 % zurück, während die Produktion weltweit um 0,9 % stieg. Deutschland

verzeichnete beispielsweise nach dem Auslaufen der steuerlichen Förderung für reinen Biodiesel Anfang 2013 einen Produktionsrückgang um 7.1 % (Abbildung 2).<sup>[56,57]</sup>

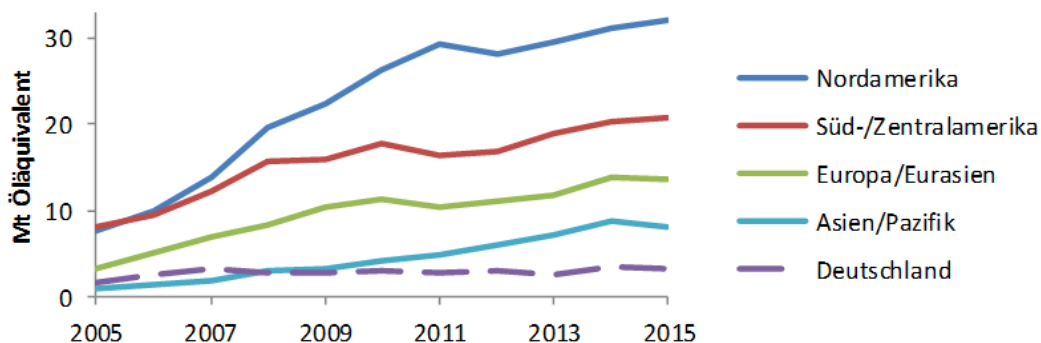


Abbildung 2. Produktion von Biokraftstoffen (Bioethanol und Biodiesel) in den wichtigsten Regionen weltweit.<sup>[57]</sup>

Ein weiteres Beispiel ist Ruanda, wo mit Hilfe von internationalen Fördermitteln 2007 ein Projekt mit dem Ziel gestartet wurde, 50000 Liter Biodiesel pro Tag aus heimischen Ressourcen herzustellen. Die Abhängigkeit des Landes vom Import fossiler Kraftstoffe sollte gesenkt und gleichzeitig 50 % des Energiebedarfs der Wärmekraftwerke des Landes gedeckt werden. Durch den wieder gesunkenen Ölpreis und fehlende politische Motivation wurde das Projekt jedoch einige Jahre später faktisch eingestellt.<sup>[58]</sup>

Auch wenn fossile Kraftstoffe noch mehrere Jahrzehnte lang eine dominante Rolle im Verkehr spielen werden, nimmt die Verwendung erneuerbarer Kraftstoffe langsam zu. Das weltweite Produktionsvolumen betrug 2015 knapp 75 Mio. t, die sich hauptsächlich aus dem amerikanischen Markt für Bioethanol und dem in Europa verbreiteteren Biodiesel zusammensetzen.<sup>[57,59]</sup> In den USA trägt Bioethanol bisher ca. 2 % zum gesamten Kraftstoffmix im Straßenverkehr bei, der Anteil von Biodiesel ist mit 0.01 % verschwindend gering.<sup>[60]</sup> In Europa liegt der Anteil erneuerbarer Kraftstoffe bereits heute bei ca. 3.5-4.8 % und wird bis 2020 voraussichtlich noch ansteigen.<sup>[61]</sup> Die größten Produzenten Deutschland, Frankreich, die Niederlande und Spanien teilen sich zusammen über 60 % des europäischen Marktes, in Amerika dominieren Brasilien und die USA. Gegenwärtig sind Biokraftstoffe wirtschaftlich aber nicht konkurrenzfähig und die Entwicklung des Marktes bleibt letztendlich abhängig von politischen und geostrategischen Zielen.<sup>[51,62]</sup>



#### 4.1.2 Nachhaltigkeit von erneuerbaren Kraftstoffen

Der Grundgedanke bei der Verwendung erneuerbarer Kraftstoffe besteht darin, dass beim Verbrennen im Motor nur die Menge Kohlenstoffdioxid frei wird, die vorher durch die eingesetzten Pflanzen gebunden wurde. In der praktischen Anwendung müssen jedoch eine ganze Reihe von Kriterien berücksichtigt werden, anhand derer die effektive Nachhaltigkeit eines Biokraftstoffs festgelegt werden kann.

##### *CO<sub>2</sub>-Neutralität*

Der reine Einsatz im Motor setzt formal nur die Menge CO<sub>2</sub> frei, die vorher von den verarbeiteten Pflanzen aufgenommen wurde. Für eine realistische Betrachtung ist es aber notwendig, den gesamten Weg des Kraftstoffs einzubeziehen.<sup>[63]</sup> Zu diesem Zweck werden Biokraftstoffe nach ihrer Ökobilanz beurteilt.<sup>[64]</sup> Die Ökobilanz, oder auch Lebenszyklusanalyse umfasst sämtliche Auswirkungen eines Produkts auf die Umwelt, also Anbau und Gewinnung der pflanzlichen Rohstoffe, Herstellung bzw. Raffinierung, Distribution und Verbrauch (Abbildung 3). Bei der Produktion von Energiepflanzen müssen beispielsweise der verwendete Dünger, Pflanzenschutzmittel sowie deren Herstellung und Transport anteilig mitberechnet werden.

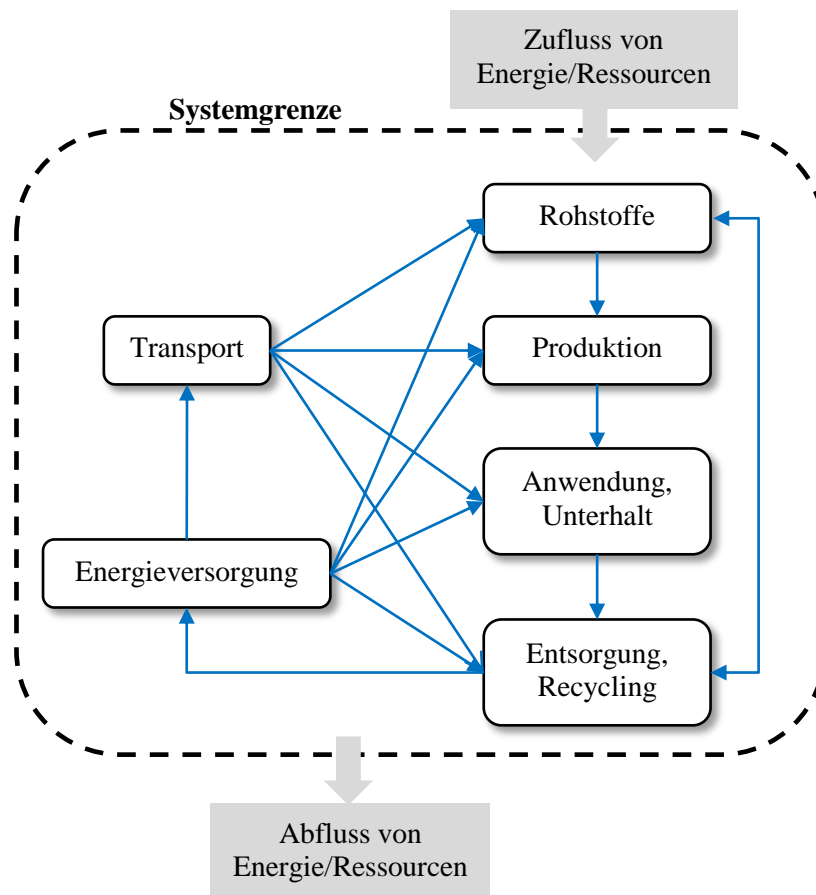


Abbildung 3. Konzept der Lebenszyklusanalyse oder Ökobilanz.

Bezogen auf die CO<sub>2</sub>-Bilanz bedeutet das, dass der Ausstoß von Treibhausgasen von allen Stationen des Wegs des Biokraftstoffes zusammengerechnet wird. Für eine tatsächliche Nachhaltigkeit muss dieser Wert deutlich geringer ausfallen, als für fossile Kraftstoffe. In Deutschland überwacht das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft die Umsetzung der europäischen Erneuerbare-Energien-Richtlinie 2009/28/EG<sup>[54]</sup> durch die nationale Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung. Nach dieser Richtlinie „gelten Biokraftstoffe nur dann als nachhaltig hergestellt, wenn sie - unter Einbeziehung der gesamten Herstellungs- und Lieferkette - im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen in einem ersten Schritt mindestens ein Drittel (35 %) an Treibhausgasen einsparen (ab 2017 dann 50 %)<sup>[65]</sup> und dafür keine schützenswerten Flächen umgebrochen oder abgeholzt wurden“.

Das österreichische Umweltbundesamt veröffentlichte 2012 berechnete Ökobilanzen für Biogas, Bioethanol und Biodiesel.<sup>[66]</sup> Die Studie kommt zu dem Ergebnis, dass „Biodiesel, Bioethanol und Biogas [...] in der gesamten Lebenszyklusanalyse gegenüber den fossilen Treibstoffen deutliche Mengen an THG-Emissionen [einsparen] (Biodiesel 61 %, Bioethanol 40 % und Biogas 85 %).“

Diese Ergebnisse berücksichtigen allerdings noch keine Landnutzungsänderungen, wie sie bei der vermehrten landwirtschaftlichen Produktion von Energiepflanzen auftreten können.<sup>[66-68]</sup> Einerseits können Energiepflanzen auf bestehenden, aber vorher nicht landwirtschaftlich genutzten Flächen (Acker, Weide, Brache) angebaut werden (direkte Landnutzungsänderungen). Andererseits können Anbauflächen von Lebens- und Futtermitteln durch Energiepflanzen eingenommen werden (indirekte Landnutzungsänderungen). Die wissenschaftlichen Grundlagen und Auswirkungen dieser Landnutzungsänderungen sind Gegenstand intensiver Auseinandersetzungen.<sup>[69,70]</sup>

#### *Konkurrenz mit Nahrungsmitteln*

Der vermehrte Anbau spezialisierter Energiepflanzen führt zu einer verkleinerten Anbaufläche für Nahrungsmittelpflanzen. Außerdem können klassische landwirtschaftliche Produkte wie Pflanzenöle, Mais oder Zuckerrohr sowohl zu Nahrungsmitteln, als auch zu Biokraftstoffen verarbeitet werden. Aktuell werden beispielsweise ca. 80 % (107 Mt/a) der weltweiten Produktionsmenge von Pflanzenöl von der Nahrungsmittelindustrie verbraucht. Die verbleibenden 20 % werden industriell weiterverarbeitet (15 Mt/a) oder zu Biokraftstoffen (11 Mt/a) umgesetzt.<sup>[42,71]</sup> Die amerikanische Maisproduktion wurde 2000 noch zu ca. 90 % direkt zur Nahrungsmittelerzeugung verwendet, bis 2013 sank dieser Anteil zugunsten von Futtermitteln und Bioethanol auf 15 %.<sup>[72]</sup>

Durch die verschiedenen Nutzungsmöglichkeiten ergeben sich Wechselwirkungen zwischen der Produktion von Biokraftstoffen und der Verfügbarkeit und dem Preis von Nahrungsmitteln. Durch komplexe gegenseitige Abhängigkeiten von Industrie, Wirtschaft und Gesellschaft lassen sich die genauen Auswirkungen jedoch nur schwer vorhersagen.

Um diese Probleme zu vermeiden, soll der Fokus langfristig auf Biokraftstoffe der 2. und 3. Generation gelegt werden.<sup>[63]</sup> Diese werden aus pflanzlichen Abfallstoffen und Nebenprodukten der Landwirtschaft gewonnen und weisen daher ein geringeres Potential zur Verdrängung klassischer Nutzpflanzen auf.

#### *Biologische Abbaubarkeit und Verträglichkeit*

Klassische fossile Kraftstoffe weisen durch ihren Anteil aromatischer Verbindungen und bei der Verbrennung entstehende polyaromatische Kohlewasserstoffe toxische Eigenschaften auf. Deren Hauptbestandteile, unfunktionalisierte Kohlewasserstoffe, sind außerdem schlecht

zugänglich für enzymatische Abbaureaktionen.<sup>[73]</sup> Bereits kleinere Austritte von fossilen Kraftstoffen können daher zur langfristigen Kontamination größerer Landflächen oder Trinkwassermengen, sowie gesundheitlichen Auswirkungen bei der betroffenen Bevölkerung führen.<sup>[74]</sup>

Erneuerbare Kraftstoffe unterscheiden sich meist chemisch von ihren mineralischen Gegenstücken. Die heute verwendeten Pflanzenöle und deren Derivate, sowie Bioalkohole sind sehr leicht biologisch abbaubar und mit Ausnahme von Methanol toxikologisch weitgehend unbedenklich.<sup>[47]</sup> Durch die vollsynthetische Herstellung und die damit einhergehenden Produktionsstandards enthalten Biokraftstoffe nur sehr geringe Mengen Verunreinigungen. Im Gegensatz zu aromatischen Bestandteilen in mineralischen Kraftstoffen sind diese toxikologisch meist unbedenklich. Biomass-to-Liquid Kraftstoffe sind chemisch beispielsweise weitgehend identisch zu fossilen Kraftstoffen, enthalten jedoch durch den Produktionsprozess praktisch keine giftigen aromatischen Bestandteile.<sup>[75]</sup> Die biologische Abbaubarkeit und damit die Umweltverträglichkeit von BtL-Kraftstoffen ist allerdings ähnlich niedrig wie die mineralischer Kraftstoffe.<sup>[76]</sup>

### **4.1.3 Erneuerbare Kraftstoffe zur Nutzung in Fahrzeugen**

Seit der Verwendung von Pflanzenölen in frühen Motoren wurde eine Vielzahl unterschiedlicher erneuerbarer Energieträger für den Antrieb von Fahrzeugen entwickelt. Heute werden drei Konzepte unterschieden, nämlich elektrische Energie, Wasserstoff und Biokraftstoffe aus erneuerbaren Ressourcen. Die Biokraftstoffe werden abhängig von den zugrundeliegenden Rohstoffen und dem Produktionsverfahren wiederum in drei Generationen unterteilt, wobei die Abgrenzung zwischen zweiter und dritter Generation unterschiedlich gehandhabt wird.

#### **4.1.3.1 Elektrische Energie**

Elektrische Energie fällt streng genommen nicht in die Kategorie der Kraftstoffe, da sie nicht in einem Verbrennungsmotor eingesetzt wird. In Batterien gespeicherte elektrische Energie gehört neben den Biokraftstoffen aber mittelfristig zu den wichtigsten erneuerbaren Energieträgern, weshalb sie hier erwähnt wird.

Das erste Elektrofahrzeug mit Bleiakкумуляtoren wurde 1881 auf der Elektrizitätsmesse in Paris von Gustave Trouvé vorgestellt.<sup>[77]</sup> In den folgenden Jahren wurde verschiedene

Konzepte erprobt, darunter auch der heute gebräuchliche Hybridantrieb. Technische Verbesserungen an Verbrennungsmotoren und insbesondere die steigende Verfügbarkeit von billigem Erdöl verdrängten jedoch bis in die 1920er Jahre Elektroantriebe genau wie Pflanzenölmotoren praktisch vollständig vom Markt. Die Reichweite und damit die Verbreitung elektrisch angetriebener Fahrzeuge ist abhängig von der Verfügbarkeit leistungsfähiger Akkumulatoren mit hoher Energiedichte. Konventionelle Akkumulatoren erreichen je nach Typ Energiedichten von 30-150 Wh/kg, Benzin dagegen über 11000 Wh/kg.<sup>[77]</sup>

Ab 2008 wurden moderne Lithium-Ionen-Akkumulatoren in kommerziellen Fahrzeugen eingesetzt.<sup>[77]</sup> Seitdem hat sich die Reichweite von elektrisch betriebenen Fahrzeugen denen klassischer Modelle angeglichen.<sup>[78]</sup> Allerdings sind die dafür benötigten Akkumulatoren wirtschaftlich noch nicht konkurrenzfähig zu konventionellen Antriebssystemen, was zu vergleichsweise hohen Preisen für Elektroautos führt. Die Verwendung elektrischer Energie in Fahrzeugen bleibt daher auch heute eng gekoppelt an die Entwicklung von leistungsfähigen Energiespeichern.

Alternativ zu Akkumulatoren können auch Wasserstoff-Brennstoffzellen zur Erzeugung des elektrischen Stroms zum Antrieb verwendet werden.<sup>[79]</sup> Die Herausforderung dabei ist die Speicherung von ausreichenden Mengen Wasserstoff im Fahrzeug bei gleichzeitiger Betriebssicherheit.

#### 4.1.3.2 Wasserstoff

Wasserstoff kann als Energiespeicher für elektrisch angetriebene Brennstoffzellenfahrzeuge dienen. Außerdem existieren Wasserstoffverbrennungsmotoren, die nach dem Prinzip eines klassischen Verbrennungsmotors Wasserstoff als Kraftstoff einsetzen. Im Unterschied zu klassischen Verbrennungsmotoren entstehen beim Betrieb praktisch keine (Partikel-)Emissionen und der Wirkungsgrad ist höher.<sup>[80]</sup> Allerdings ist der Wirkungsgrad bei der direkten Verbrennung von Wasserstoff niedriger, als bei elektrischen Brennstoffzellenfahrzeugen. Die Motoren müssen zudem an die physikalischen Eigenschaften von Wasserstoff angepasst sein. Beispielsweise werden wegen den schlechten Schmiereigenschaften von Wasserstoff spezielle (keramische) Schmierstoffe benötigt, Dichtungsmaterialien müssen inert gegen Hydrierung sein und die Selbstentzündung des Knallgasgemischs an heißen Flächen im Motor muss konstruktionstechnisch vermieden werden.<sup>[80]</sup>

Die größte Herausforderung und gleichzeitig das Hauptkriterium für die Wirtschaftlichkeit der Verwendung von Wasserstoff in Fahrzeugen ist aber die Handhabung und Bereitstellung des Wasserstoffs, bei der je nach Art der Versorgung bis zu 50 % der enthaltenen Energie verloren gehen.<sup>[81]</sup>

Die Ökobilanz und damit die langfristige Nachhaltigkeit von Wasserstoff als Energiespeicher bzw. Kraftstoff hängen von dessen Herstellung und den verwendeten Rohstoffen ab. Über 90 % der Gesamtproduktion von Wasserstoff werden zurzeit aus den fossilen Ressourcen Erdgas, Erdöl und Kohle hergestellt. Aus diesem Grund werden heutige Wasserstofffahrzeuge insgesamt noch nicht als nachhaltig angesehen. Das Bundesumweltamt prognostiziert, dass mindestens bis 2030 keine überschüssige erneuerbare elektrische Energie zur Elektrolyse zur Verfügung steht. Mit einer nachhaltigen Wasserstoffproduktion wird frühestens 2050 gerechnet.<sup>[82]</sup>

### **4.1.3.3 Biokraftstoffe der ersten Generation**

Biokraftstoffe der sogenannten 1. Generation sind Kraftstoffe, die aus essbaren Kohlenhydraten und Fetten, meist Stärke, Zucker, und Pflanzenölen hergestellt werden. Durch die Beimischung zu fossilen Kraftstoffen stellen sie heute die mengenmäßig größte Gruppe dar.

#### *Bioalkohole*

Zu den Alkoholen, die als Kraftstoff genutzt werden, zählen Methanol, Ethanol und Butanol. Methanol wird aufgrund des Herstellungsprozesses zur zweiten Generation von Biokraftstoffen gezählt.

Weltweit ist Ethanol der mit Abstand am häufigsten verwendete alkoholische Biokraftstoff. In Amerika deckt Ethanol mit über 40 Mio. Tonnen Öläquivalent pro Jahr den Markt für Biokraftstoffe fast vollständig ab.<sup>[57]</sup>

Ethanol wurde erstmals in den 1860er Jahren in frühen Ottomotoren eingesetzt. Ab der Ölkrise in den 1970er Jahren wurde der Einsatz insbesondere von den USA und Brasilien stark vorangetrieben, diese beiden Länder sind inzwischen die Hauptproduzenten von Bioethanol. In Brasilien wird Ethanol zu ca. 20 % dem Benzin beigemischt, die USA verwenden einen Anteil von bis zu 10 %.<sup>[83]</sup>

Ethanol wird weltweit zu über 99 % durch die alkoholische Gärung von Kohlehydraten hergestellt, die synthetische Darstellung ist nur von geringer Bedeutung. Das Produktionsvolumen betrug 2010 etwa 114 Mio. Tonnen, wovon nur ein Teil als Biokraftstoff verwendet wird.<sup>[84]</sup> Die verwendeten Ressourcen sind abhängig vom Produktionsstandort, so verwendet Brasilien praktisch ausschließlich Zuckerrohr, während die Produktion der USA auf Mais basiert. Bioethanol aus Cellulose wird zur zweiten Generation von Biokraftstoffen gezählt, da Cellulose keine Konkurrenz zu Nahrungsmitteln darstellt.

Neben Ethanol eignet sich auch Butanol aufgrund seiner hohen Energiedichte (29.2 MJ/L; vgl. Benzin 32.5 MJ/L, Ethanol 21.2 MJ/L) und der geringen Hygroskopizität als Kraftstoff in Verbrennungsmotoren. Nachteilig wirkt sich jedoch die im Vergleich mit Ethanol um 30 % niedrigere Oktanzahl aus. Die Nutzung als Kraftstoff beschränkt sich aktuell auf das Versuchsstadium, da keine nachhaltigen Produktionsanlagen existieren. Die Produktion erfolgt traditionell durch Fermentation von Kohlenhydraten.<sup>[85]</sup> Dabei wird anaerob ein Gemisch aus Aceton, Butanol und Ethanol erzeugt. Der entsprechend benannte biochemische ABE-Prozess war zu Beginn des 20. Jahrhunderts das wichtigste Produktionsverfahren für Aceton, Butanol fiel als Nebenprodukt an. Durch das Aufkommen billigen Öls wurde das Verfahren inzwischen praktisch vollständig von der Hydroformylierung von fossilem Propen verdrängt.<sup>[84]</sup>

### *Pflanzenöl*

Reines Pflanzenöl wird in Ölmühlen durch das Pressen von Samen oder Früchten von Ölpflanzen wie beispielsweise Raps, Ölpalmen, Soja oder Sonnenblumen gewonnen. Der Hauptbestandteil sind Triacylglycerole unterschiedlicher Fettsäuren. Daneben enthalten natürliche Pflanzenöle auch geringen Mengen freier Fettsäuren, Phospholipide, Sterine, Wasser und anderer Verunreinigungen.<sup>[86]</sup> Aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften wird Pflanzenöl nur in geringem Ausmaß als Biokraftstoff eingesetzt, der Schwerpunkt liegt auf landwirtschaftlichen Fahrzeugen und speziell entwickelten stationären Motoren. Die Einspritzsysteme moderner Dieselmotoren sind für die im Vergleich zu Dieselmotoren um den Faktor 10 höhere Viskosität von Pflanzenölen nicht geeignet.

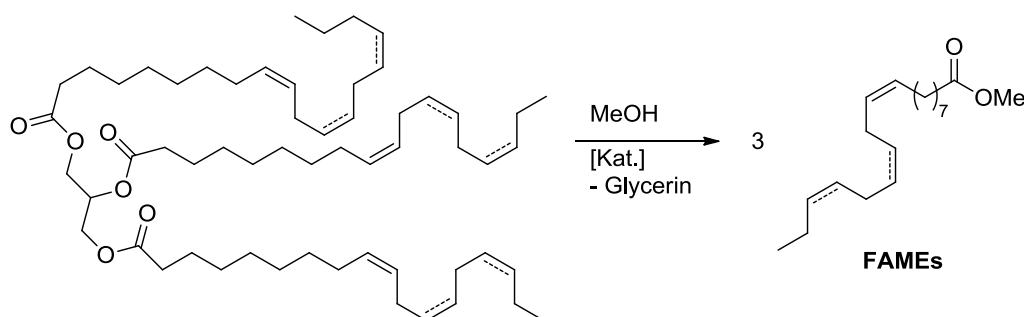
Pflanzenöle dienen daher in der Regel als Ausgangsstoffe für die Herstellung höherwertiger Kraftstoffe wie Biodiesel und Green Diesel.

### Biodiesel

Im Gegensatz zu Bioethanol, das den amerikanischen Markt dominiert, stellt Biodiesel mit ca. 15 Mio. Tonnen Öläquivalent in Europa den wichtigsten Biokraftstoff dar.<sup>[57]</sup> Der Großteil der produzierten Menge wird fossilem Dieselkraftstoff beigemischt (vgl. Kap.4.1.1), in Deutschland beispielsweise ca. 98 % der Gesamtproduktion. Die Gemische werden mit der Bezeichnung Bxx vermarktet, wobei B20 beispielsweise für eine Mischung aus 20 % Biodiesel und 80 % Petrodiesel steht. Im Gegensatz zu reinem Pflanzenöl weist Biodiesel ähnliche Eigenschaften wie fossiler Diesel auf.<sup>[87]</sup> Insbesondere der Schwefelgehalt ist erheblich niedriger als bei konventionellen Dieselkraftstoffen, was zur Erfüllung der strikten Abgasgrenzwerte nach Euro 5 (<10 ppm Schwefel) ausgenutzt wird.<sup>[88]</sup>

Heute marktübliche Gemische wie B7 und B10 sind praktisch uneingeschränkt kompatibel mit modernen Dieselmotoren und führen zu niedrigeren Emissionen und einer besseren Schmierfähigkeit des Kraftstoffs. Für höhere Anteile oder reines B100 sind jedoch technische Modifikationen der Motoren notwendig (Kap. 4.1.4). Die entsprechenden Fahrzeuge müssen ausdrücklich vom Hersteller für die Verwendung von Biodiesel freigegeben sein.<sup>[89]</sup>

Aus chemischer Sicht handelt es sich bei Biodiesel um verschiedene Fettsäuremethylester. Die Herstellung erfolgt durch Umesterung von Triacylglycerolen mit primären Alkoholen, wobei Methanol mit Abstand am häufigsten verwendet wird (Schema 3). In Ländern mit billig verfügbarem Ethanol werden in geringem Ausmaß auch Fettsäureethylester hergestellt.<sup>[90]</sup>



Schema 3. Umesterung von pflanzlichen Triglyceriden zu Fettsäuremethylestern (FAME).

Die Umesterung wird in der Regel mit sauren oder basischen homogenen Katalysatoren durchgeführt. Verbreitet sind Alkalimetallcarbonate, -hydroxide, und -alkoxide, sowie Schwefelsäure, Sulfonsäuren und Salzsäure.<sup>[86]</sup> Außerdem stehen heterogen katalysierte Verfahren an basischen Metalloxiden oder sauren Zeolithen zur Verfügung.<sup>[91]</sup> Kommerziell haben NaOH und KOH die größte Bedeutung, da sie sich gut in den Einsatzstoffen lösen und die Umesterung mit basischen Katalysatoren schneller verläuft, als mit Säuren. Voraussetzung



für den Einsatz basischer Katalysatoren ist jedoch eine hohe Qualität der Einsatzstoffe. Eine Verunreinigung durch Wasser oder mehr als 5 % freie Fettsäuren führt zum Verbrauch des Katalysators durch Verseifung. Die gebildeten Seifen erschweren dann die Abtrennung der Fettsäureester vom entstandenen Glycerin und das anschließende Waschen des Biodiesels mit Wasser (Abbildung 4).

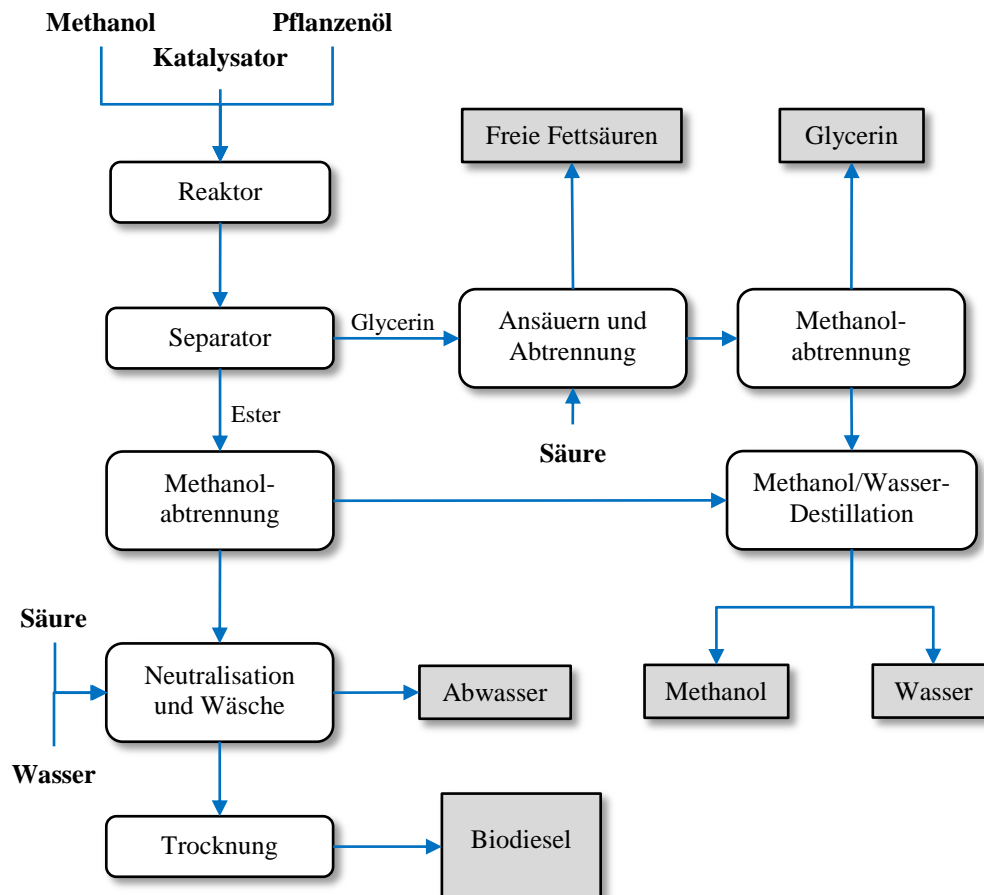


Abbildung 4. Verfahren zur Herstellung von Biodiesel.<sup>[92]</sup>

Die Umesterung wird bei ca. 60 °C für 1 h in Batch-Reaktoren oder bei Produktionsmengen >4 Mio. L/a auch in kontinuierlich arbeitenden CSTR oder Plug-Flow Reaktoren durchgeführt. Das Glycerin wird anschließend durch Zentrifugation oder in Setztanks abgetrennt. Darin enthaltene Seifen werden durch Zugabe von Säure als Fettsäure ausgefällt und abgetrennt. Überschüssiger Methanol wird durch Flash- oder Entspannungsverdampfung entfernt, wobei ca. 85 % reines Glycerin zur Weiterverarbeitung anfällt.

Das rohe Biodiesel aus der Zentrifuge wird ebenfalls mittels Flash-Verdampfung von Methanol befreit und neutralisiert, wobei enthaltene Seifen protoniert werden. Anschließend werden restliches Methanol, Glycerin und Salze durch Wasser ausgewaschen. Die Trocknung erfolgt durch Flash-Verdampfung im Vakuum. Um die Spezifikationen für Biodiesel zu erfüllen, muss das Produkt einen Gehalt von >96.5 % Fettsäuremethylester aufweisen.

Neben Glycerin fallen bei der Biodieselherstellung außerdem große Mengen Rapsextraktionsschrot und Rapskuchen aus der Ölmühle an. Diese Koppelprodukte werden zu eiweißhaltigem Tierfutter weiterverarbeitet.<sup>[93]</sup>

Bei ausreichender Qualität und Reinheit der Einsatzstoffe kann praktisch jede Quelle von Triacylglycerolen zur Herstellung von Biodiesel verwendet werden. Abhängig vom Ort der Herstellung werden industriell Raps- und Sonnenblumenöl (Europa), Ölpalmen (tropische Länder) und Sojabohnen (USA) eingesetzt. Außerdem ist die Verwendung von tierischen Fetten und Altöl möglich. Gebrauchte Öle weisen jedoch meist einen Anteil von über 5 % freien Fettsäuren auf und müssen durch sauer katalysierte Veresterung vor der eigentlichen Umesterung vorbehandelt werden.<sup>[47]</sup>

Reiner Biodiesel zeichnet sich durch eine hohe Zündwilligkeit bzw. hohe Cetanzahl, geringe Emissionen bei Verbrennung, biologische Abbaubarkeit, Ungiftigkeit und gute Schmierfähigkeit aus. Die Viskosität liegt um den Faktor 10 unter der von reinen Pflanzenölen und nur geringfügig ( $<0.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) über der von mineralischem Diesel. Die Energiedichte liegt bei ca. 33 MJ/kg und damit ca. 5-10 % unter der von Petrodiesel. Aufgrund der enthaltenen ungesättigten Fettsäureketten erfüllt Biodiesel nicht die Anforderungen an die Oxidationsstabilität, die an konventionelle Dieselmotoren gestellt werden.<sup>[94]</sup> Dies kann zu einer Verschlechterung der Kraftstoffqualität führen und wird durch Zugabe von Stabilisatoren verhindert.

### *Hydrierte Pflanzenöle*

Hydrierung und anschließendes Hydrocracking stellen eine alternative Methode zur Herstellung von erneuerbaren Kraftstoffen aus Pflanzenölen dar. Der erzeugte Kraftstoff wird als „grüner Diesel“, paraffinischer Kraftstoff, oder chemisch nicht ganz korrekt als hydriertes Pflanzenöl bezeichnet. Grüner Diesel ist chemisch fast identisch zu fossilem Diesel und kann ohne Modifikationen in allen Dieselmotoren verwendet werden. Bedingt durch die Herstellung aus Fettsäureestern enthält grüner Diesel keine aromatischen Verbindungen und

verbrennt daher sehr sauber. Im Gegensatz zu Biodiesel ist kein Sauerstoff enthalten, was zu einem höheren Energiegehalt führt. Aufgrund dieser Eigenschaften wird grüner Diesel vornehmlich als Alternative zu Kerosin in Luftfahrzeugen eingesetzt.

Die Herstellung beruht auf der Anwendung des in der Erdölindustrie etablierten Hydroprocessings auf Pflanzenöl. Der Prozess gliedert sich allgemein in zwei Teile, die aber oft an bifunktionellen heterogenen Nickel- oder Cobalt-Molybdän-Katalysatoren simultan ablaufen.<sup>[95]</sup>

- Hydrocracking: Cracken der Kohlenstoffketten und gleichzeitiges Hydrieren der entstandenen  $\alpha$ -Olefine.
- Hydrotreating: Katalytische Hydrogenolyse von Stickstoff- Schwefel und Sauerstoffverbindungen und Austrag von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Abhängig von der Säurestärke der katalytisch aktiven Zentren und die Intensität des Crackens lassen sich Kettenlängen von  $<C_{10}$  (Naphtha),  $C_{11}$ - $C_{13}$  (Kerosin) oder  $C_{14}$ - $C_{20}$  (Diesel) erzeugen.<sup>[96]</sup> Diese Gemische linearer Alkane werden in einem nachgeschalteten oder integrierten Schritt mittels Hydroisomerisierung an sauren Katalysatoren zu verzweigten iso-Alkanen umgesetzt. Dadurch entstehen Kraftstoffe mit genau abgestimmter Cetanzahl, Siedeverhalten und Kälteverträglichkeiten (Cloudpoint).

Industriell wird dieses Verfahren bereits von der finnischen Firma Neste Oil unter dem Namen *NExBTL* angewendet. In bisher drei Anlagen werden über 800 kt/a grüner Diesel bzw. grünes Kerosin hergestellt. Eine weitere Anlage wird in den USA von DARPRO Bioenergy betrieben.<sup>[95]</sup>

### *Biogas*

Biogas wird durch anaerobische Fermentation von Biomasse hergestellt. Rohes Biogas enthält bis zu 75 %  $\text{CH}_4$ , sowie  $\text{CO}_2$  und kleinere Mengen  $\text{H}_2\text{S}$ . Das Gas wird durch Druckwechseladsorption oder Gaswäsche gereinigt und ins Erdgasnetz eingespeist.<sup>[97]</sup> Zur Herstellung eignen sich speziell angebaute Energiepflanzen, aber auch pflanzliche Abfälle oder tierische Exkrementen. In Deutschland beruht die Produktion zu etwa gleichen Teilen auf nachwachsenden Pflanzen (hauptsächlich Mais) und Bioabfall. Aus diesem Grund wird Biogas abhängig von den Rohstoffen sowohl zur ersten, als auch zur zweiten Generation der Biokraftstoffe gezählt.

Gereinigtes Biogas bzw. Biomethan wird als Kraftstoff in speziell angepassten Fahrzeugen verwendet. Die massenbezogene Energiedichte liegt etwa 50 % höher als bei Benzin.<sup>[98]</sup> Biomethan wird meist aus Kostengründen zusammen mit konventionellem Erdgas durch Pipelines verteilt, die Versorgung mit reinem Biomethan erfolgt meist nur in der Umgebung von Biogasanlagen.

### **4.1.3.4 Biokraftstoffe der zweiten Generation**

Als zweite Generation werden Biokraftstoffe bezeichnet, die aus beliebiger Biomasse erzeugt werden können. Biokraftstoffe der zweiten Generation sind chemisch im Allgemeinen identisch zu ihren Gegenstücken der ersten Generation. Im Unterschied zur ersten Generation werden zur Herstellung keine essbaren pflanzlichen Produkte verwendet und es existiert keine Konkurrenz mit Nahrungsmitteln. Der technische Aufwand der Produktion ist jedoch erheblich höher, weshalb Biokraftstoffe der zweiten Generation noch nicht wirtschaftlich konkurrenzfähig sind.

Als Ausgangsstoffe können praktisch alle verfügbaren Sorten nicht essbarer Biomasse dienen:

- Recyceltes Pflanzenöl
- Nicht essbare Ölpflanzen (z.B. Jatropha)
- Tierische Abfallstoffe
- Land- und forstwirtschaftliche Nebenprodukte (Bagasse, Getreidespreu, Holz)

Recycelte und durch nicht essbare Pflanzen produzierte Pflanzenöle werden mittels klassischer Methoden zu Biodiesel der 2. Generation umgesetzt und als Kraftstoff vermarktet. Tierische Abfallstoffe werden in Biogasanlagen zu Biomethan fermentiert. Das entstandene Biogas wird dann formal zur zweiten Generation der Biokraftstoffe gezählt. Diese beiden Anwendungen stellen jedoch nur Spezialfälle der Produktion von Biodiesel und Biogas dar.

Das weitaus größte Potential besitzen Biokraftstoffe auf der Basis von pflanzlicher Lignocellulose.<sup>[99]</sup> Mit einer geschätzten jährlichen nachwachsenden Menge von 10-50 Mrd. t Trockenmasse stellt Lignocellulose eine praktisch unerschöpfliche erneuerbare Ressource dar.<sup>[100]</sup> Die enthaltene Cellulose und Hemicellulose können auf zwei unterschiedliche Arten verwertet werden (Abbildung 5).<sup>[101]</sup>

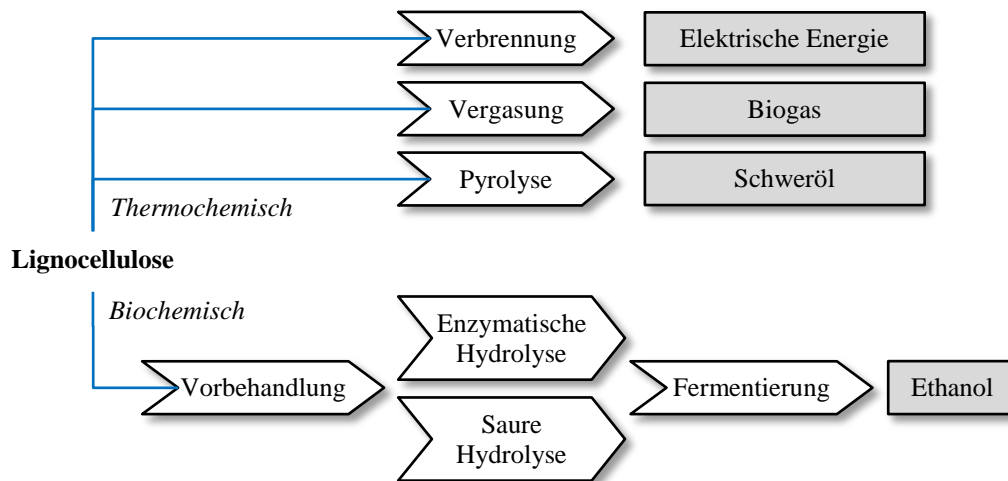


Abbildung 5. Technische Verwertung von Lignocellulose.

Die biochemische Verwertung von Lignocellulose führt zu Bioethanol. Die Produktion verläuft analog zur traditionellen Vergärung von Zucker und Stärke. Die chemischen und technischen Herausforderungen beim Einsatz von Lignocellulose liegen im wirtschaftlichen Aufschluss der enthaltenen Biopolymere Lignin, Cellulose und Hemicellulose. Im Gegensatz zu Stärke, die durch billige Amylasen gespalten werden kann, werden für die enzymatische Spaltung von Cellulose hoch spezialisierte Cellulasen benötigt, die die Kosten des Prozesses erhöhen. Bisher erfolgt die Vorbehandlung und Hydrolyse des Pflanzenmaterials daher meist durch chemisch-physikalische Methoden.<sup>[102]</sup>

Im Gegensatz dazu basiert die thermochemische Verwertung zum größten Teil auf traditionellen industriellen Verfahren. Im ersten Schritt wird die Biomasse zu Synthesegas vergast. Dieses Biogas wird anschließend gereinigt und etablierten Verfahren als Einsatzstoff zugeführt. Zu nennen sind hierbei die Methanisierung zu Biomethan, sowie die Methanolsynthese. Die Fischer-Tropsch-Synthese mit anschließender saurer Isomerisierung liefert ein breites Spektrum von Leichtbenzin, Kerosin und grünem Diesel. Alternativ kann durch eine nachgeschaltete Wassergas-Shift Reaktion und Gasreinigung Biowasserstoff erhalten werden.<sup>[101]</sup>

#### 4.1.3.5 Biokraftstoffe der dritten Generation

Die dritte Generation umfasst alle Biokraftstoffe, die aus Algen hergestellt werden. Algen sind in der Lage, Lipide durch Photosynthese erheblich effizienter darzustellen, als konventionelle Energiepflanzen.<sup>[103]</sup> Durch Selektion oder genetische Modifikation der Algen

kann mitunter ein Massenanteil von bis zu 80 % Öl erhalten werden.<sup>[104]</sup> Das Algenöl kann durch Pressen oder Extraktion mit organischen Lösungsmitteln oder superkritischem CO<sub>2</sub> gewonnen werden. Abhängig von seiner Zusammensetzung und Qualität kann das Öl mit den oben beschriebenen Verfahren zu Biodiesel oder Synthesegas umgesetzt oder durch Hydroprocessing direkt zu grünem Diesel konvertiert werden.

Die Verwendung von Algen zur Erzeugung von Kraftstoff befindet sich im Erprobungsstadium. Theoretisch kann eine bis zu 10-fach höhere Flächenausbeute als mit konventionellen Energiepflanzen erhalten werden, jedoch stehen noch keine wirtschaftlich konkurrenzfähigen Verfahren zur Verfügung.<sup>[105]</sup> Die tatsächliche ökologische Nachhaltigkeit von Algenkraftstoffe ist noch nicht abschließend geklärt. Die aktuell verwendeten Algen benötigen erhebliche Mengen Wasser und Düngemittel im Anbau, zudem ist die Ölgewinnung durch die notwendige Abtrennung von Wasser energetisch relativ aufwändig.

#### **4.1.4 Kompatibilität von Biokraftstoffen mit modernen Motoren**

Alternative Kraftstoffe müssen neben ökologischen auch technische Kriterien erfüllen, um in Motoren effizient eingesetzt werden können. Aus wirtschaftlicher Sicht sind sogenannte „drop in fuels“ wünschenswert, also flüssige Kraftstoffe aus Biomasse, die sich im Idealfall ohne technische Modifikationen in existierenden Motoren verbrennen lassen. Diese sind mit bestehender Infrastruktur und Distributionsnetzen praktisch uneingeschränkt kompatibel. Die Transport- und Verarbeitungskosten machen sich daher nur gering im Produktpreis bemerkbar. Wichtige Kriterien für solche Kraftstoffe sind:<sup>[106]</sup>

- Flüssiger Aggregatzustand
- Ausreichend niedrige Viskosität zum Pumpen und Einspritzen
- Lagerstabilität in Tanks
- Siedeverhalten analog fossiler Kraftstoffe
- Chemisch kompatibel zu Motorenwerkstoffen

Zu den „drop in fuels“ zählen daher ausschließlich reine Kohlewasserstoffe, also hydrierte Pflanzenöle und synthetische BtL-Kraftstoffe. Diese sind chemisch identisch zu ihren mineralischen Gegenstücken und können problemlos in allen modernen und älteren Motoren verwendet werden.<sup>[104]</sup> Im Gegensatz dazu erfüllen die weltweit gebräuchlichsten Biokraftstoffe Ethanol und Biodiesel in reiner Form nicht die Anforderungen der entsprechenden Kraftstoffnormen für Benzin (EN 228)<sup>[107]</sup> und Diesel (EN 590).<sup>[94]</sup> Sie

werden daher in Abstimmung mit den Fahrzeugherstellern nur in geringen Mengen zu mineralischen Kraftstoffen beigemischt, um schädliche Langzeitfolgen an den Motoren auszuschließen.<sup>[89]</sup>

Ethanol benötigt in reiner Form spezielle Motoren, die an dessen geringere Energiedichte und Lösungsmittleigenschaften angepasst sind. In Staaten, die den Einsatz von Ethanol fördern, haben sich sogenannte Flexible-Fuel-Vehicles (FFV) etabliert. Diese Fahrzeuge können mit beliebigen Gemischen von Benzin und Ethanol bis zu einem Anteil von 85 % Ethanol betrieben werden. In Brasilien, das erhebliche Mengen Ethanol aus Zuckerrohr produziert, sind beispielsweise ca. 14 Mio. solcher Fahrzeuge im Einsatz.<sup>[108]</sup>

Reiner Biodiesel weist ebenfalls andere Lösungsmittleigenschaften als Kohlewasserstoffe auf und kann bei inkompatiblen Fahrzeugen zu Aufquellen von Kunststoffen und Ablösen von Beschichtungen führen. Bei Kontakt mit Kupfer werden Oxidations- und Polymerisationsprozesse beschleunigt, die zur Bildung von Schlämmen im Kraftstoffsystem und der Einspritzanlage führen können.<sup>[109]</sup> Der Cloudpoint, also die Temperatur, bei der sich beim Abkühlen Trübungen bilden, liegt bei reinem Biodiesel nur bei ca.  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Diesel  $-10$  bis  $-34$ ).<sup>[110]</sup> Dies kann zu Verstopfungen des Kraftstoffsystems bei tiefen Umgebungstemperaturen führen. Durch Zugabe von Additiven können die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Biodiesel in weiten Grenzen angepasst werden und somit die Nachteile von ungesättigten Fettsäuremethylestern weitgehend unterdrückt werden.

Als problematisch im Einsatz erweist sich jedoch in erster Linie der hohe Siedebereich von Biodiesel. Mineralischer Dieselkraftstoff, der aus einem Gemisch verschiedener Kohlewasserstoffe mit unterschiedlicher Kettenlänge besteht, siedet in einem Bereich von  $160\text{-}360\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>[111]</sup> Biodiesel dagegen besteht hauptsächlich aus linearen Fettsäuremethylestern mit 19 Kohlenstoffatomen und weist nur einen sehr schmalen Siedebereich von ca.  $330\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf. Dieser liegt außerhalb der Spezifikationen für Dieselkraftstoffe, die in der Norm EN 590 aufgeführt sind.<sup>[94]</sup>

Die hohe Siedetemperatur von Biodiesel führt zu Problemen bei modernen Fahrzeugen mit Abgasnachbehandlungssystemen. Diese Systeme wurden in neueren PKW eingeführt, um die strengen Emissionsstandards der Abgasnormen Euro 4 und 5 zu erfüllen.<sup>[88]</sup> Bei Einsatz von reinem Biodiesel in solchen Fahrzeugen können Schäden an der Abgasnachbehandlung, sowie eine Verdünnung des Motoröls durch Biodiesel auftreten. Durch den steigenden Anteil von Biodiesel im Öl und dessen oxidative Folge- und Abbaureaktionen kann die Schmierfähigkeit des Motoröls herabgesetzt werden. Als Folge dessen sind die meisten

Dieselfahrzeuge ab ca. 2005 von den Herstellern nur für die Verwendung von Kraftstoffblends freigegeben.<sup>[89,112]</sup>

Das folgende Unterkapitel beschreibt in begrenztem Umfang die Hintergründe der modernen Diesel-Abgasnachbehandlung im Hinblick auf Biodiesel und dessen spezielle Eigenschaften.

#### 4.1.4.1 Abgasnachbehandlung bei Dieselmotoren

Seit Mitte der 1960er Jahre in den USA die ersten gesetzlichen Regelungen zum Schadstoffausstoß in Kraft traten, wurden die Emissionsgrenzwerte kontinuierlich dem Stand der Technik angepasst. Inzwischen existieren in allen Industrienationen der Welt verbindliche Grenzwerte und Kontrollinstrumente, die Emissionen von Fahrzeugen regeln: Die CARB-Gesetze in Kalifornien, die EPA-Regelungen für die gesamten USA, die UN/ECE-Regeln für Europa und die entsprechenden japanischen Gesetze.<sup>[113]</sup>

Die Abgase und die entsprechenden Maßnahmen zur Reduktion gliedern sich in drei Bereiche (Tabelle 1). Die Systeme zur Nachbehandlung werden in der Regel in der Reihenfolge der Tabelle von links nach rechts nacheinander im Abgasstrom eingebaut.

Tabelle 1. Abgasemissionen bei Dieselmotoren und Methoden zur Vermeidung.

Zusammensetzung der Abgasemissionen			
CO und C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Stickoxide (NO <sub>x</sub> )		Rußpartikel
	Innermotorisch	Abgasbehandlung	
Diesel-oxidationskatalysator	Aufladung	NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysator	Partikelfilter
	Einspritzung	SCR-System	
	Abgasrückführung		

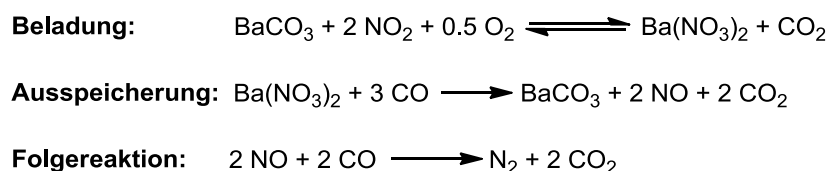
Der *Dieseloxydationskatalysator* besteht aus Platin, Palladium und Rhodium auf keramischen Trägern und entfernt im ersten Schritt der Nachbehandlung unverbrannte Kohlewasserstoffe und entstandenes CO durch Oxidation mit Restsauerstoff. Dies ist möglich, da bei der Verbrennung im Dieselmotor insgesamt ein Sauerstoffüberschuss vorherrscht. CO und unverbrannte Kohlewasserstoffe entstehen nur durch lokalen Sauerstoffmangel im Diesel/Luft-Gemisch. Vorhandenes NO wird teilweise zu NO<sub>2</sub> oxidiert, das in nachgeschalteten Prozessen (SCR) zur NO<sub>x</sub>-Reinigung benötigt wird. Die Partikelmasse wird durch teilweisen Abbrand von an den Rußpartikeln anhaftenden Kohlewasserstoffen um bis zu 30 % reduziert. Der Dieseloxydationskatalysator kann



außerdem als katalytischer Brenner die Abgastemperatur für die Regeneration des Dieselpartikelfilters erhöhen.<sup>[114]</sup>

Stickoxide können anschließend durch zwei Verfahren entfernt werden, nämlich dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator und der selektiven katalytischen Reduktion (SCR).

Der *NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator* besteht aus Erdalkalimetalloxiden und –carbonaten, die auf einem Trägermaterial aufgebracht sind. In der Beladungsphase nehmen diese NO<sub>2</sub> bei 250-450 °C unter Bildung von Nitraten reversibel auf. Sobald der Speicherkatalysator gesättigt ist, wird durch die Motorsteuerung der Sauerstoffgehalt des Abgases reduziert, d.h. ein fettes Gemisch verbrannt. Das dadurch im Abgas angereicherte CO kann nun das gebundene Nitrat zum NO reduzieren. Dieses reagiert anschließend an einem Rhodiumkatalysator mit CO zu unbedenklichen Gasen ab (Schema 4).

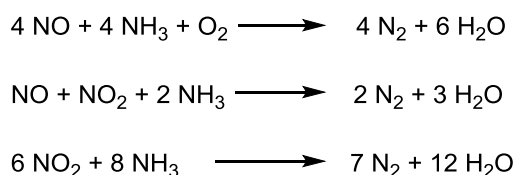


Schema 4. Chemische Prozesse im NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator.

Das Verfahren wurde ursprünglich für kleinere Fahrzeuge mit geringem NO<sub>x</sub>-Ausstoß entwickelt. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Notwendigkeit zur Motorsteuerung zwischen Be- und Entladung des Katalysators, sowie die Schwefelempfindlichkeit. Werden Kraftstoffe mit höherem Schwefelgehalt eingesetzt, setzt sich SO<sub>2</sub> bevorzugt als Erdalkalimetallsulfat fest.

Die *selektive katalytische Reduktion* (SCR) wurde ursprünglich für Großfahrzeuge mit hohen NO<sub>x</sub>-Emissionen entwickelt. Dieses Verfahren arbeitet kontinuierlich und benötigt keine aktive Motor- bzw. Gemischsteuerung. Die SCR beruht darauf, dass NO<sub>2</sub> durch Ammoniak reduziert wird (Schema 5). Der benötigte Ammoniak wird an Bord in Form von toxikologisch unbedenklicher wässriger Harnstofflösung mitgeführt.<sup>[114]</sup>

**Abbaureaktionen für NO<sub>x</sub> in der SCR:**



Schema 5. Chemische Vorgänge beim Abbau von Stickoxiden in der SCR.

Der *Dieserußpartikelfilter* (DPF) ist ein poröser keramischer Körper, der toxische Rußpartikel aus dem Abgas herausfiltert. Der Rückhaltegrad moderner keramischer Röhrenfilter beträgt ca. 95-99 %.<sup>[115]</sup> Nach einer gewissen Zeit ist der Filter mit Rußpartikeln beladen und der Gegendruck steigt an. Um den Wirkungsgrad des Motors nicht zu beeinträchtigen, muss der Filter ca. alle 300-800 km regeneriert werden. Da die Abgastemperatur für eine direkte Oxidation mit O<sub>2</sub> oder NO<sub>2</sub> bei PKW meist nicht ausreichend hoch ist, wird die Ruß-Oxidationstemperatur durch Zugabe von Cer- oder Eisenadditiven zum Diesekraftstoff künstlich abgesenkt. Alternativ kann der DPF auch katalytisch aktiv beschichtet werden.

Zudem wird ein aktives Regenerationsverfahren eingesetzt, durch das die Abgastemperatur für die Zeit des Regenerationsvorgangs (ca. 10 Min.) künstlich erhöht wird. Dafür wird Diesekraftstoff nach der eigentlichen Verbrennung in den Verbrennungsraum eingebracht. Dies wird meist durch elektronisch gesteuerte Nacheinspritzung (engl. *late-stage injection*) erreicht, kann aber auch durch Verzögerung der Haupteinspritzung oder Drosselung der Ansaugluft herbeigeführt werden.<sup>[113]</sup> Eine direkte Einspritzung von Kraftstoff in den Abgasstrom wird aus ökonomischen Gründen nur bei langen Abgasströmungswegen eingesetzt. Der unverbrannte Kraftstoff verdampft anschließend an der heißen Zylinderwand und gelangt mit dem Abgasstrom in den Dieseloxidationskatalysator. Dieser ist für die Oxidation von Kohlewasserstoffen konzipiert und sorgt für eine katalytische Verbrennung des zusätzlich eingespritzten Kraftstoffes. Dadurch steigt die Abgastemperatur auf über 600 °C an und die Rußpartikel im nachgeschalteten DPF verbrennen.

Wird dieser Regenerationsprozess mit Biodiesel betrieben, führt dessen hoher Siedepunkt dazu, dass die Verdampfung an der heißen Zylinderwand nur unvollständig erfolgt. Bei der Aufwärtsbewegung des Kolbens kann das verbleibende Biodiesel dann zwischen Kolben und Zylinder in das Motoröl gelangen. Im Gegensatz zu mineralischem Diesel, das wieder verdunstet, sammelt sich Biodiesel im Öl an und führt zu einer kontinuierlichen Verschlechterung der Ölqualität. Beispielsweise kann die Wirksamkeit von amphiphilen Anti-Verschleiß-Additiven durch die Anwesenheit von polaren Fettsäuremethylestern herabgesetzt werden, auch die Viskosität und Schmierfähigkeit nehmen ab.<sup>[114,116]</sup>

## 4.1.5 Isomerisierende Olefinmetathese

### 4.1.5.1 Bedeutung und Zielsetzung

Mischungen von Olefinen verschiedener Kettenlängen werden industriell zur Synthese verschiedener Produkte wie Weichmachern, Polymeren oder Tensiden verwendet.<sup>[117,118]</sup> Durch den Einsatz von Stoffgemischen anstelle von Reinstoffen ergeben sich mehrere Vorteile. Einerseits lassen sich die Stoffeigenschaften der Produkte durch Wahl geeigneter Olefinschnitte in einem weiten Bereich beeinflussen. Bei Polymeren lassen sich beispielsweise Viskosität und Schmelzpunkt variieren, bei Tensiden die Oberflächenaktivität, Viskosität und Löslichkeit.<sup>[119,120]</sup> Andererseits erlaubt der Verzicht auf olefinische Reinstoffe eine wirtschaftlichere Produktion, da die aufwändige Reinigung und Trennung der Einsatzstoffe entfällt.

Traditionell werden die Olefingemische, die für derartige Produkte benötigt werden, aus Erdölprodukten hergestellt. Das prominenteste industrielle Beispiel ist der Shell Higher Olefin Process (SHOP), mit dem inzwischen jährlich über 1 Mio. Tonnen  $\alpha$ -Olefine aus Ethen hergestellt werden.<sup>[29]</sup> Im Gegensatz zu klassischen Verfahren wie der Ziegler-Natta-Polymerisation und den daraus entwickelten Varianten von Gulf Oil und der Ethyl-Corporation liefert der SHOP erheblich reinere Olefingemische und erlaubt die genaue Steuerung der Produktverteilung.<sup>[84]</sup>

Die isomerisierende Olefinmetathese stellt ein komplementäres Verfahren zur Darstellung der wichtigen Olefinschnitte aus erneuerbaren Ressourcen dar.<sup>[121]</sup> Im Gegensatz zum SHOP, bei dem die Olefine durch Oligomerisierung von Ethen aufgebaut werden, geht die isomerisierende Metathese direkt von natürlich vorkommenden, ungesättigten, langkettigen Fettsäuren oder anderen pflanzlichen Stoffen aus.<sup>[122]</sup> Anstelle einer sequenziellen Doppelbindungsisomerisierung und Metathese in getrennten Reaktionen erfolgen Isomerisierung und Metathese simultan in einem Tandemprozess.

Die isomerisierende Metathese von ungesättigten Fettsäuren und Fettsäureestern liefert definierte Verteilungen von Olefinen, Mono- und Dicarboxylaten, deren mittlere Kettenlängen abhängig von der Kettenlänge der Ausgangssubstanz sind. Im Gegensatz zu den erdölbasierten SHOP-Produkten können durch die isomerisierende Metathese Produkte mit zusätzlichen Funktionalitäten erhalten werden. Die einzelnen Produktfraktionen können chemisch aufgetrennt oder beispielsweise selektiv polymerisiert werden.<sup>[123]</sup> Die ungesättigten Dicarboxylate können als Ausgangsmaterial zur Synthese von Polyestern oder Polyamiden

dienen.<sup>[124-126]</sup> Durch katalytische Deoxygenierung des gesamten Gemischs können die entsprechenden unfunktionalisierten Olefine analog zum SHOP erhalten werden.<sup>[127,128]</sup>

#### 4.1.5.2 Tandemreaktionen

Tandemreaktionen sind Umsetzungen, bei denen zwei oder mehrere individuelle chemische Transformationen in einem Schritt und ohne Aufreinigung der Zwischenprodukte erfolgen.<sup>[129]</sup> Der Begriff wird nicht einheitlich verwendet, gebräuchlich sind auch Bezeichnungen wie Kaskaden-, Domino- Zipper- oder Eintopfreaktion, wobei letzterer als Überbegriff zu sehen ist.<sup>[130]</sup>

Pflanzliche Moleküle besitzen in der Regel keine hochreaktiven funktionellen Gruppen, daher ist die Bezeichnung Dominoreaktion für erneuerbare Substrate nicht anwendbar. Bei einer Dominoreaktion wird eine Reihe funktioneller Gruppen vorbereitet und dann in genau definierter Reihenfolge nacheinander umgesetzt. Solche aufwändige Präfunktionalisierung würde aber dem Aspekt der Nachhaltigkeit bei erneuerbaren Stoffen zuwiderlaufen. Die Tandemkatalyse kann daher als eine katalytische Umsetzung betrachtet werden, bei der entweder mehrere oder auch ein einzelner Katalysator gleichzeitig verschiedene Reaktionen vermitteln (Abbildung 6).

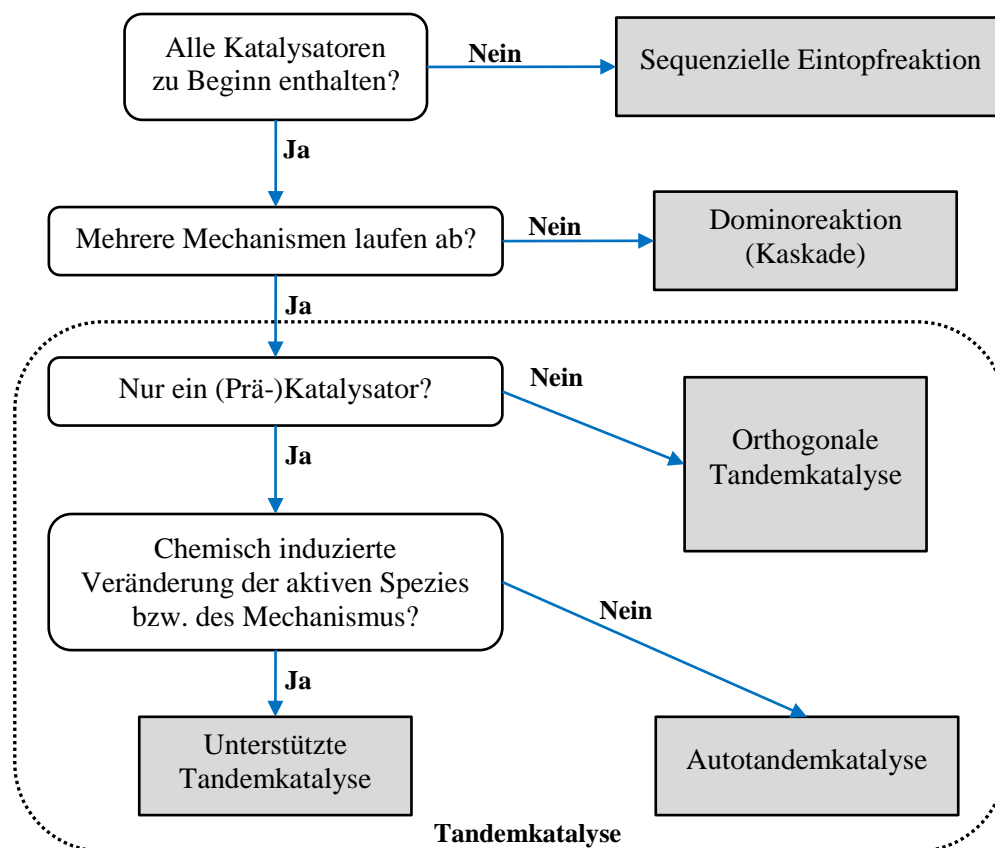


Abbildung 6. Mögliche Unterscheidung und Einordnung von Eintopfreaktionen.<sup>[130]</sup>

Die Tandemkatalyse unterscheidet sich von der sequenziellen Katalyse dadurch, dass sie bei einem einzigen Satz Reaktionsbedingungen abläuft, bei denen die eingesetzten Katalysatoren aktiv sind und sich gegenseitig tolerieren. In der sequenziellen Katalyse laufen die einzelnen Reaktionen nacheinander bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ab. Diese werden im Regelfall so gewählt, dass die vorhergehende Reaktion inhibiert wird.

Der Begriff orthogonale Tandemkatalyse bezeichnet den Spezialfall, in dem mindestens zwei Katalysatoren zwei oder mehr mechanistisch unterschiedliche Reaktionen katalysieren.<sup>[131]</sup> Ein prominentes Beispiel ist die von Brookhart vorgestellte Alkanmetathese, eine Tandemreaktion, die Dehydrierung/Hydrierung und Olefinmetathese kombiniert.<sup>[132]</sup>

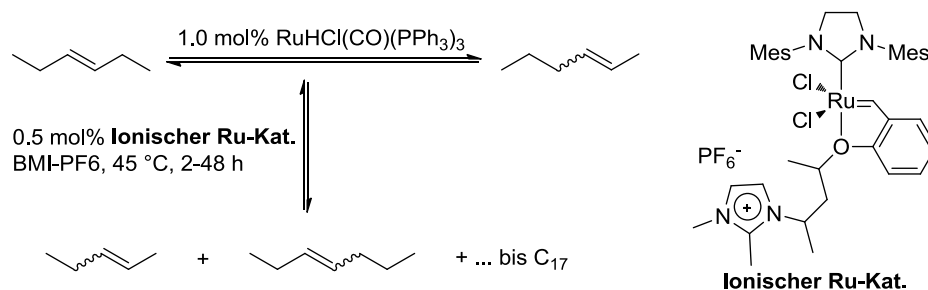
Tandemprozesse zeichnen sich allgemein durch eine hohe Atomökonomie, hohe Energieeffizienz und geringen Ressourcenbedarf aus, weshalb ihnen in der nachhaltigen Synthesechemie eine zunehmende Bedeutung zuteil wird.<sup>[133-135]</sup>

#### 4.1.5.3 Entwicklung der isomerisierenden Olefinmetathese

Die Isomerisierung von olefinischen Doppelbindungen ist eine häufige Nebenreaktion bei der Olefinmetathese und kann die Produktverteilung und die Ausbeuten nachteilig

beeinflussen.<sup>[136]</sup> Insbesondere bei Verwendung von weniger selektiven Katalysatoren, hohen Temperaturen und hohen TONs werden Maßnahmen ergriffen, um die Isomerisierung zu verhindern. Die Entwicklung der isomerisierenden Metathese beruht darauf, dass das Potential dieser eigentlich unerwünschten Nebenreaktion erkannt wurde und deren Entwicklung gezielt vorangetrieben wurde.

Bereits 1975 wurde von der Gruppe um Lido Porri eine Migration der Doppelbindung bei der Metathese von 1-Penten beobachtet.<sup>[137]</sup> Erst 20 Jahre danach wurde dieses Konzept von Grubbs aufgegriffen und das ursprüngliche undefinierte Katalysatorsystem genauer untersucht.<sup>[138]</sup> Mit einem System aus 4 mol%  $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$  und 20 mol%  $\text{AgOOCF}_3$  konnte Methyloleat in ein Gemisch aus Olefinen, Mono- und Diestern umgesetzt werden. Allerdings wurde trotz relativ hoher Katalysatorbeladung nur ein Umsatz von ca. 50 % erzielt. Ein fast vollständiger Umsatz (>90 %) gelang mit dem beschriebenen Ir/Ag-Katalysator nur mit 1-Octadecen, was die damals noch geringe Toleranz für funktionelle Gruppen verdeutlicht. Die Weiterentwicklung gelang 2010 Consorti und Dupond, die aus 3-Hexen ein Olefingemisch mit Kettenlängen von  $\text{C}_4$  bis  $\text{C}_{17}$  erzeugten. Sie verwendeten erstmals Rutheniumkatalysatoren für die isomerisierende Metathese, nämlich ein Rutheniumhydrid zur Isomerisierung und modifizierte Hoveyda-Grubbs-Komplexe der 2. Generation zur Metathese (Schema 6).<sup>[139]</sup>



Schema 6. Isomerisierende Metathese von 3-Hexen nach Consorti und Dupond. BMI-PF6 = Ionische Flüssigkeit 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat.

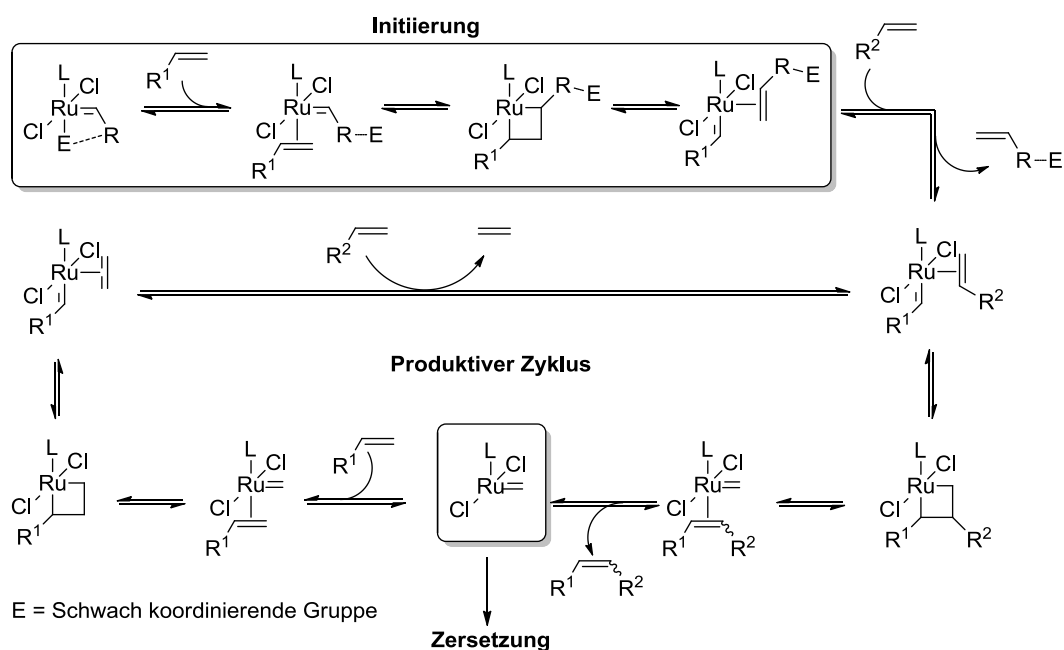
Diese Arbeiten lieferten die Grundlage für die weitere Entwicklung der isomerisierenden Metathese. Obwohl sie das Konzept bereits demonstrierten, waren diese frühen Katalysatorsysteme auf die isomerisierende Selbstmetathese von meist unfunktionalisierten Olefinen beschränkt. Die Anwendung auf nachwachsende Rohstoffe, sowie die isomerisierende Kreuzmetathese von funktionalisierten Molekülen setzt jedoch ein effizientes, robustes Katalysatorsystem voraus. Hierfür ist es notwendig dass Isomerisierungs- und Metathesekatalysator sich gegenseitig tolerieren und bei identischen Reaktionsbedingungen ihre katalytische Aktivität beibehalten. Da die Olefinmetathese wissenschaftlich ausführlich beschrieben ist, wurde der Schwerpunkt auf die Entwicklung eines

Isomerisierungskatalysators gelegt, der in Gegenwart gängiger Metathesekatalysatoren aktiv ist.

Gooßen *et al.* gelang es 2012, einen entsprechenden Isomerisierungskatalysator zu identifizieren.<sup>[121]</sup> Durch Kombination des Palladium(I)-Dimers  $[\text{Pd}(\mu\text{-Br})(^t\text{Bu}_3\text{P})_2]$  (**IC-1**) mit Ruthenium-NHC-Metathesekatalysatoren wurde die isomerisierende (Kreuz-)Metathese funktionalisierter Olefine möglich.

### Olefinmetathese

Die Olefinmetathese hat sich seit ihrer Entdeckung in den späten 1960er Jahren zu einer vielseitigen chemischen Reaktion entwickelt.<sup>[140-145]</sup> Industriell wird sie heute beispielsweise im SHOP und dem Phillips Triolefin Process eingesetzt. Nach den ersten Experimenten mit nicht genau charakterisierten Katalysatorsystemen, die aus Ziegler-Katalysatoren hervorgingen, wurde das Potential dieser Umsetzung erkannt. Calderon prägte 1967 erstmals den Begriff Olefinmetathese und entwickelte die ersten hochaktiven Molybdän- und Wolframkatalysatoren.<sup>[146]</sup> Der Mechanismus dieser Systeme war jedoch lange Zeit unbekannt. Erst 1971 veröffentlichte Chauvin eine zutreffende Beschreibung, die bis heute anerkannt ist.<sup>[147]</sup> Schema 7 zeigt eine ausführliche Version des Chauvin-Mechanismus mit Katalysatorinitiierung.



Schema 7. Erweiterter Chauvin-Mechanismus der Metathese.<sup>[148]</sup>

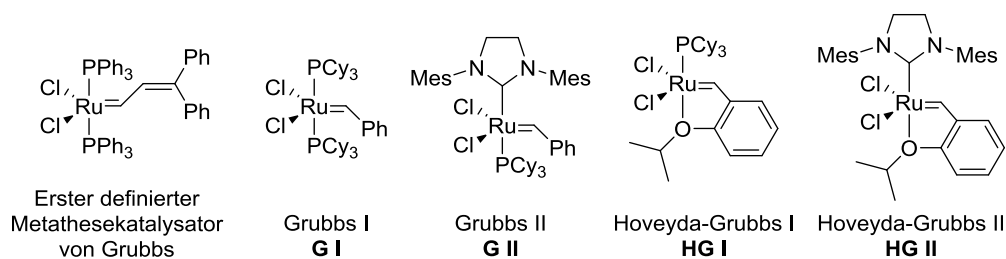
Die frühen Katalysatoren, meist Salze der frühen Übergangsmetalle mit organometallischen Cokatalysatoren der Hauptgruppen, waren jedoch für die organische Synthese weitgehend ungeeignet. Die geringe Toleranz für funktionelle Gruppen, Empfindlichkeit gegenüber Luft und Wasser, Nebenreaktionen, lange Aktivierungszeit, harsche Reaktionsbedingungen und kurze Lebensdauer der aktiven Spezies verhinderten die weitere Verbreitung. Die ersten definierten Katalysatoren waren Titan- (Tebbe),<sup>[149]</sup> Tantal- (Schrock),<sup>[144]</sup> Wolfram- und Molybdänkomplexe in hohen Oxidationsstufen, die eine bessere Kontrolle der Reaktion ermöglichten.<sup>[150]</sup> Allerdings waren auch diese Komplexe oxophil und instabil gegenüber Feuchtigkeit und zeigten nur eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.

Grubbs legte 1992 mit der Vorstellung eines handhabungsstabilen Ruthenium-alkylidenkomplexes die Grundlage für die Entwicklung einer Vielzahl von Ruthenium-Metathesekatalysatoren.<sup>[151]</sup> Für die Vorstellung des Reaktionsmechanismus, des ersten stabilen Metallcarbenkatalysators und den synthetisch wertvollen Rutheniumkomplexen wurden Chauvin, Schrock und Grubbs 2005 mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet.<sup>[142,143,150]</sup>

Für die Metathese von Fettsäurederivaten wurde eine Vielzahl heterogener und homogener Katalysatorsysteme auf dem jeweiligen Stand der Metatheseforschung vorgestellt.<sup>[152,153]</sup> In heterogenen Verfahren kommen Rhenium-, Wolfram- und Molybdänverbindungen auf Trägern zum Einsatz. In der homogen katalysierten Metathese von Fettsäureestern können prinzipiell Schrock- und Grubbs-Katalysatoren verwendet werden.<sup>[153-156]</sup> Durch ihre insbesondere bei Naturstoffen wichtige Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, Sauerstoff und Feuchtigkeit ergeben jedoch Rutheniumkatalysatoren meist bessere Ergebnisse.<sup>[152]</sup>

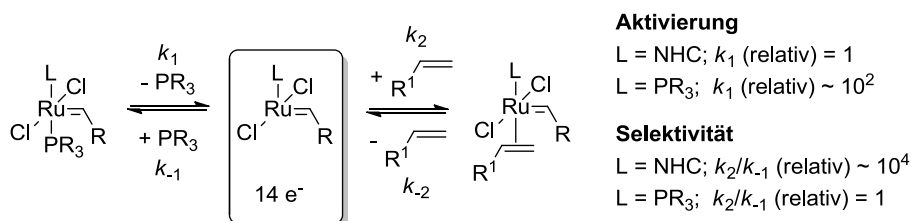
Nach den frühen Rutheniumkomplexen wurden robustere und tolerantere Katalysatoren entwickelt. Basierend auf den Arbeiten zu NHC-substituierten Metallkatalysatoren von Herrmann entwickelte Grubbs entsprechende Ruthenium-NHC-Metathesekatalysatoren (Schema 8).<sup>[151,157]</sup>





Schema 8. Klassische Grubbs-Katalysatoren für die Olefinmetathese.

Im Vergleich zur sogenannten ersten Generation besitzen die Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation anstelle eines axialen Phosphinliganden einen *N*-heterocyclischen Carbenliganden.<sup>[158,159]</sup> Diese Katalysatoren zeichnen sich durch dieselbe Gruppentoleranz und thermische Stabilität wie ihre Vorläufer aus, sind aber katalytisch aktiver.<sup>[144]</sup> Durch den starken  $\sigma$ -Donoreffekt der NHC entsteht eine stärkere Metall-Ligand-Bindung, als bei Phosphinliganden. Die geänderte elektronische Umgebung des Ruthenium-Zentralatoms führt dazu, dass der axiale Phosphinligand langsamer dissoziiert und der Katalysator stabiler und leichter zu handhaben wird. Gleichzeitig wird aber die nach Dissoziation des Phosphins entstandene  $14 e^-$  Spezies selektiver gegenüber olefinischen Substraten. Dies führt insgesamt zu einer erhöhten katalytischen Aktivität, da die aktive  $14 e^-$  Spezies eine höhere Wahrscheinlichkeit hat, die Metathese eines Olefins zu vermitteln, als durch Koordination eines Phosphins zurück in den Ruhezustand zu reagieren (Schema 9).<sup>[148]</sup>


 Schema 9. Unterschiedliche Reaktivität von Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation.<sup>[148]</sup>

Der Austausch eines Phosphinliganden durch einen bidentaten Alkylidenliganden führte zur Klasse der Hoveyda-Grubbs Katalysatoren der ersten und zweiten Generation. Diese weisen nochmals eine erhöhte thermische Stabilität auf und sind in der Lage, auch elektronenärmere Olefine umzusetzen.<sup>[160]</sup>

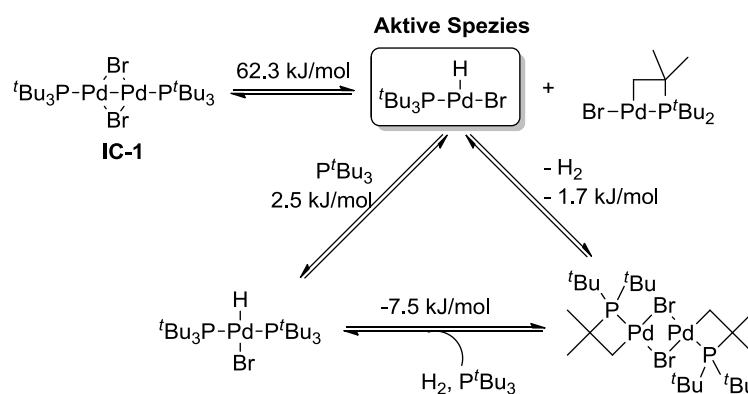
Aufgrund ihrer einfachen Handhabung, der guten Verfügbarkeit und der elektronischen und sterischen Justierbarkeit durch Liganden wurden Rutheniumkomplexe als Metathesekatalysatoren für die isomerisierende Metathese verwendet.

*Der Isomerisierungskatalysator  $[Pd(\mu-Br)(^tBu_3P)]_2$*

Der Schwerpunkt der Entwicklung der isomerisierende Metathese durch Gooßen *et al.* lag in der Suche nach einem Isomerisierungskatalysator. Dieser musste mit modernen Metathesekatalysatoren kompatibel sein, d.h. diese nicht beeinträchtigen und selbst unter Metathesebedingungen aktiv sein. Bei der experimentellen Untersuchung zeigte sich, dass einzig der dimere Palladium(I)-Komplex  $[Pd(\mu-Br)(^tBu_3P)]_2$  (**IC-1**) in der Lage war, bei Temperaturen unter 70 °C und niedriger Beladung die Isomerisierung von Ölsäure und Methyloleat zu vermitteln.<sup>[121]</sup> Alternative Isomerisierungskatalysatoren waren aufgrund der benötigten hohen Reaktionstemperaturen oder einer notwendigen Aktivierung durch starke Säuren ungeeignet für die Kombination mit Ruthenium-Metathesekatalysatoren.<sup>[161-163]</sup>

Der Palladium(I)-Komplex **IC-1** wurde ursprünglich von Mingos entwickelt und von Hartwig weiter untersucht.<sup>[164,165]</sup> Die Anwendung beschränkte sich anfangs auf katalytische Kreuzkupplungen,<sup>[166-168]</sup> erst 2012 wurde seine Fähigkeit zur Doppelbindungsmigration an Enolestern gezeigt.<sup>[169]</sup> Dabei wies der Katalysator ohne Aktivierungsreagenzien und bei Temperaturen unter 50 °C eine ausgezeichnete Aktivität auf.

Spektroskopische Untersuchungen legten den Schluss nahe, dass der dimere Komplex unter oxidativer Insertion des Palladiums in die C-H Bindung eines Tri-*tert*-butylphosphin-Liganden reagiert. Dabei entsteht vermutlich ein 14 e<sup>-</sup> Palladiumhydridkomplex, der als katalytisch aktive Spezies fungiert (Schema 10).



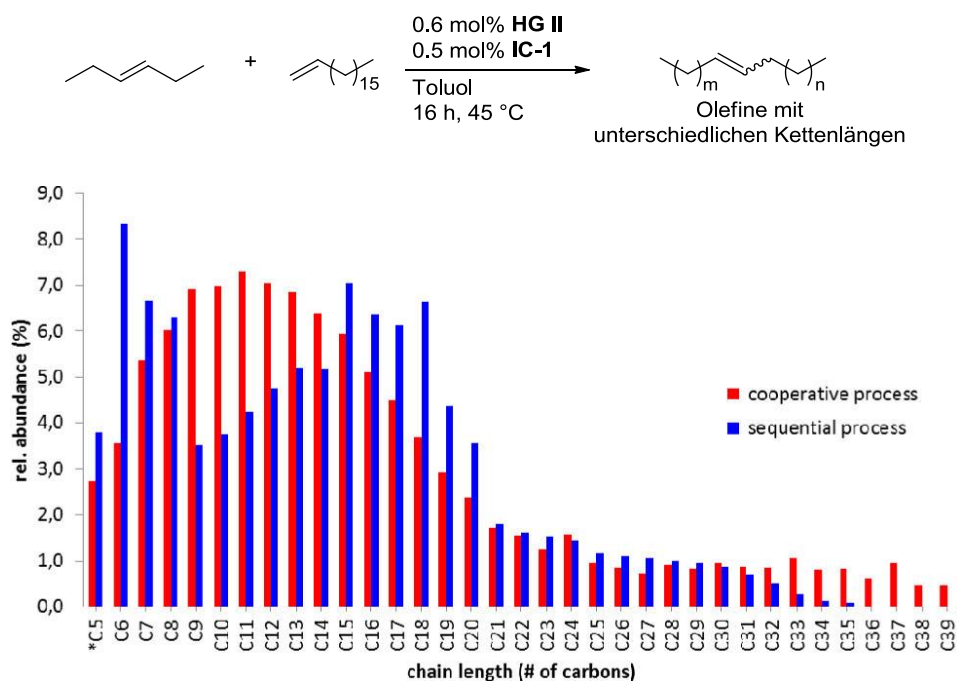
Schema 10. Postulierter Aktivierungsmechanismus von **IC-1**.<sup>[169]</sup>

*Ruthenium/Palladium-katalysierte isomerisierende Metathese*

Der Isomerisierungskatalysator  $[Pd(\mu-Br)(^tBu_3P)]_2$  (**IC-1**) erwies sich als kompatibel mit verschiedenen Ruthenium-Metathesekatalysatoren, sofern diese keine Phosphinliganden

tragen. Phosphine können nach Dissoziation an den Palladiumkomplex koordinieren und diesen dadurch inhibieren.<sup>[121]</sup>

Mit Ruthenium-NHC Katalysatoren konnte eine orthogonale Tandemreaktion aus Doppelbindungsmigration und Olefinmetathese verwirklicht werden. Dabei läuft eine Gleichgewichtsreaktion ab, die die olefinischen Doppelbindungen der Reaktanden kontinuierlich verschiebt. Das entstandene Gemisch von Doppelbindungsisomeren wird gleichzeitig durch eine Olefinmetathese zu einer breiten Verteilung von Produkten mit unterschiedlichen Kettenlängen umgesetzt. Die mittlere Kettenlänge dieser Verteilungen richtet sich nach den Kettenlängen der beteiligten olefinischen Reaktanden und deren stöchiometrischen Verhältnis (Schema 11).



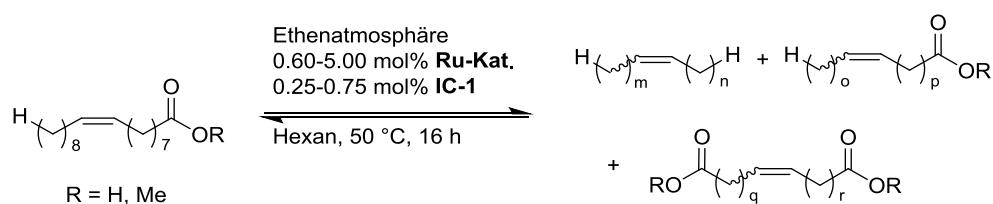
Schema 11. Sequenzielle und Kooperative isomerisierende Metathese von 3-Hexen nach Ohlmann und Gooßen.<sup>[121]</sup>

Im Gleichgewicht erzeugt die isomerisierende Metathese gleichmäßige Produktverteilungen über einen breiten Kettenlängenbereich mit nur einem Maximum. Dies steht im Kontrast zur Isomerisierung mit anschließender Metathese. Bei einem klassischen sequenziellen Prozess, bei dem das Isomerengemisch in einem vorgelagerten Schritt erzeugt wird, bildet sich nach der Metathese nur eine inhomogene Produktverteilung, die mehrere Maxima bei den Kettenlängen der Startmaterialien aufweist.

Die Triebkraft der Reaktion resultiert einerseits aus der thermodynamischen Stabilität der gebildeten *E*-konfigurierten Produkte im Vergleich zu *Z*-konfigurierten Fettsäureestern. Bei

Einsatz von terminalen Olefinen wirkt sich zudem die thermodynamisch günstige Bildung von internen Olefinen durch Isomerisierung förderlich aus. Andererseits ist die Bildung von breiten Produktverteilungen aus wenigen Edukten auch entropisch vorteilhaft. Mecking zeigte, dass bei der Isomerisierung von Methyloleat im Gleichgewicht die Doppelbindung mit ca. 94 % Wahrscheinlichkeit an einer internen Position der C<sub>18</sub>-Kette vorlag.<sup>[170]</sup> Durch die thermodynamisch höhere Stabilität des konjugierten Michael-Systems wurden 5.5 % des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Produkts gebildet, während nur weniger als 0.2 % des entsprechenden  $\omega$ -1-Fettsäureesters im Gemisch vorlag.

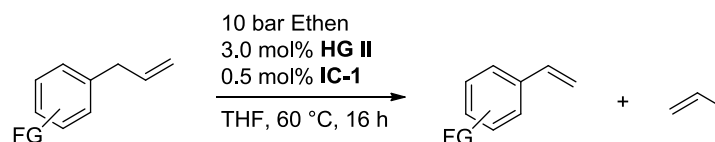
In den letzten Jahren wurde die Nützlichkeit der isomerisierende Metathese als effizientes Werkzeug zur Synthese von Multikomponentengemischen mehrfach demonstriert. Fettsäuren und deren Estern können beispielsweise durch isomerisierende Ethenolyse in Verteilungen von Olefinen, Mono- und Dicarboxylaten mit verkürzten mittleren Kettenlängen umgewandelt werden (Schema 12).<sup>[121]</sup>



Schema 12. Versuche zur isomerisierenden Ethenolyse von Ölsäure und Methyloleat von Ohlmann. **Ru-Kat.** = **HG I, Ru-1, Ru-2, Ru-3**, vgl. Abbildung 11 auf S. 55.<sup>[121]</sup>

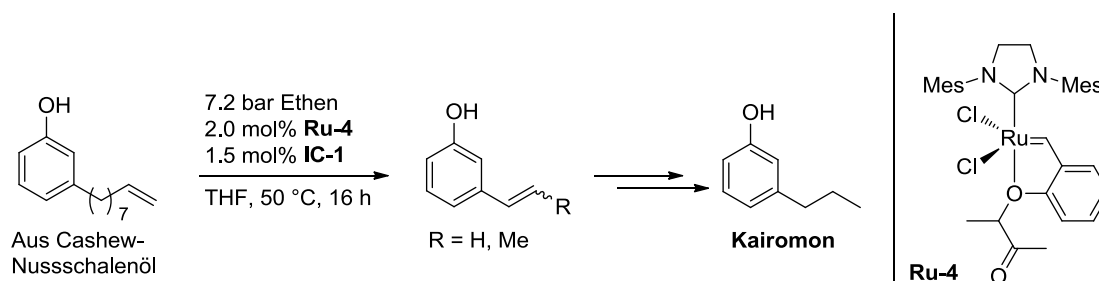
In dieser Arbeit gelang es jedoch trotz relativ hoher Katalysatorbeladungen nicht, eine gleichmäßige Produktverteilung zu erhalten. Bei Verwendung des Methylesters der getesteten Ölsäure wurde im Gegensatz zur freien Säure nur unvollständiger Umsatz erhalten. Außerdem mussten alle Reaktionen in Hexan durchgeführt werden, um eine zu schnelle Zersetzung der Katalysatoren durch Reaktion mit Ethen zu vermeiden.

Eine alternative Anwendung der isomerisierenden Metathese besteht darin, mit Ethen als Reaktionspartner olefinische Seitenketten von Molekülen zu verkürzen. Dabei wird der Reaktionsmischung Ethen im Überschuss bzw. unter Druck zugegeben. Dadurch werden die durch Isomerisierung gebildeten Doppelbindungsisomere stufenweise und kontinuierlich unter Bildung von Propen verkürzt (Schema 13).<sup>[171]</sup>



Schema 13. Isomerisierende Ethenolyse von Allylarenen.

Durch isomerisierende Ethenolyse von natürlich vorkommenden Phenylpropanoiden und einfach zugänglichen Allylbenzolen wurde ein einfacher Zugang zu synthetisch und kommerziell wertvollen funktionalisierten Styrolderivaten demonstriert.<sup>[171]</sup> Basierend auf diesen Arbeiten wurde die isomerisierende Ethenolyse als Schlüsseltechnologie zur Synthese verschiedener Lockstoffe zur Bekämpfung afrikanischer Tsetse-Fliegen eingesetzt (Schema 14).<sup>[122]</sup>



Schema 14. Isomerisierende Ethenolyse zur Synthese von Lockstoffen.

Als Ausgangsmaterial wurde Cashew-Nussschalenöl, ein Abfallstoff aus der Lebensmittelindustrie, verwendet. Der Schlüsselschritt beinhaltete die Verkürzung der olefinischen Seitenkette durch isomerisierende Metathese in Gegenwart von Ethen, wobei es möglich war, die mittlere Kettenlänge des Produktgemischs durch das Verhältnis des Startmaterials und Ethen zu kontrollieren.

Mit der Ruthenium/Palladium-katalysierten isomerisierenden Olefinmetathese steht inzwischen ein wertvolles und breit anwendbares Werkzeug zur Verfügung, um Olefingemische und nachwachsende Rohstoffe für die chemische Wertschöpfung zugänglich zu machen. Durch die praktisch vollständige Vermeidung von Abfallstoffen – entstandenes Propen aus der isomerisierenden Ethenolyse kann als Wertstoff betrachtet werden – ist die isomerisierende Metathese ein Beispiel für die Umsetzung der Prinzipien der grünen Chemie.

## 4.2 Aufgabenstellung

Die übergeordnete Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Entwicklung katalytischer Verfahren, um damit neue Nutzungsmöglichkeiten für Carbonsäuren und deren Derivate in der chemischen Wertschöpfungskette zu schaffen.

Im ersten Projekt sollte eine Möglichkeit entwickelt werden, die Problematik des ungünstigen Siedeverhaltens von fettsäurebasiertem Biodiesel zu lösen. Zu diesem Zweck sollte ein Verfahren entwickelt werden, das die Herstellung eines verbesserten Biodiesels mit vorher festgelegten physikalischen Eigenschaften erlaubt. Insbesondere sollten gezielt folgende Kriterien erfüllt werden:

- Siedeverhalten möglichst nahe an kommerziellem Petrodiesel.
- Erfüllung der Siedeparameter der Norm EN 590 für Fahrzeugkraftstoffe.
- Herstellung ausschließlich aus erneuerbaren Rohstoffen.
- Möglichkeit zum Einsatz verschiedener Ausgangsstoffe.
- Herstellungsverfahren mit geringem Energieaufwand.

Der verbesserte Kraftstoff sollte aus kommerziellen Fettsäureestern hergestellt werden, idealerweise aus in Europa standardmäßig verfügbarem Biodiesel auf Rapsölbasis. Um den geforderten gleichmäßigen Siedeverlauf über einen breiten Temperaturbereich zu erzielen, sollte der Kraftstoff ähnlich wie fossiler Diesel aus einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen mit unterschiedlichen Siedepunkten zusammengesetzt sein. Zur Synthese dieser Stoffgemische sollte die Palladium/Ruthenium-katalysierte isomerisierende Olefinmetathese eingesetzt werden.

Die Aufgabe bestand darin, die isomerisierende Metathese systematisch weiterzuentwickeln, sodass sich gezielt Produktgemische mit definierten physikalischen Eigenschaften erzeugen lassen. Das optimierte Verfahren sollte im Idealfall auf unterschiedliche Fettsäureester anwendbar sein, um die Kompatibilität mit verschiedenen Rohmaterialien der Biodieselindustrie sicherzustellen.

Vor dem Hintergrund der Forschung nach den Prinzipien der grünen Chemie sollte die Reaktionsoptimierung mit möglichst geringen Substanzmengen erfolgen. Da jedoch das Siedeverhalten von Kraftstoffproben in der Regel mit Probenvolumina von >150 mL gemessen wird, sollte eine produktspezifische Analytikmethode zur Bestimmung des Siedeverhaltens kleiner Probenmengen etabliert werden.

Außerdem sollte ein Modell entwickelt werden, das die Vorhersage der Produktverteilungen in Abhängigkeit von der katalytischen Aktivität erlaubt. Die Korrelation der Reaktionsparameter mit den physikalischen Eigenschaften der Produkte sollte genauere Einsichten in den Reaktionsmechanismus, sowie eine Rationalisierung der Verfahrensoptimierung ermöglichen.

## 4.3 Ergebnisse und Diskussion

### 4.3.1 Hintergrund und Vorarbeiten

Vor dem Hintergrund der stetigen Verknappung fossiler Ressourcen gewinnt die Verwendung und Erforschung alternativer, nachhaltiger Kraftstoffe stetig an Bedeutung. Neben Bioethanol ist Biodiesel zurzeit der meistgenutzte erneuerbare Kraftstoff in Fahrzeugen. Die Beimischung zu fossilem Diesel wird in mehreren gesetzlichen Regeln genau festgelegt. Die Verwendung von Biodiesel als Additiv in klassischem Diesel bringt besonders dessen Vorteile zur Geltung, jedoch können größere Biodieselanteile im Kraftstoff in modernen Motoren aufgrund ihres ungünstigen Siedeverhaltens nicht ohne weiteres verwendet werden.

Daraus resultierte die Fragestellung, wie die Siedeeigenschaften von kommerziell verwendetem Biodiesel den Anforderungen moderner Dieselmotoren angepasst werden können. Die Zugabe von speziellen Kraftstoffadditiven, mit denen praktisch alle physikalischen Eigenschaften von (Bio-)Diesel verändert werden können, scheidet hierbei aus. Das Siedeverhalten von Kraftstoffen, die aus Gemischen vieler Einzelkomponenten bestehen, wird im Gegensatz zu chemischen Reinstoffen nicht durch einen festen Siedepunkt charakterisiert. Zur Beschreibung des Siedeverhaltens wird eine sogenannte Siedepunktkurve oder Siedeverlaufskurve (engl. *boiling point curve*) angegeben.<sup>[172]</sup>

Die Siedepunktkurve beschreibt den Destillationsverlauf einer Kraftstoffprobe unter definierten Bedingungen.<sup>[173]</sup> Dabei wird auf der x-Achse der Volumenanteil der Probe aufgetragen, der im Vorlagekolben aufgefangen wurde (engl. *recovery*). Auf der y-Achse befindet sich die Temperatur, die jeweils im gesättigten Dampf über der flüssigen Probe im Kolbenhals gemessen wurde. Die Kurve weist im Wesentlichen drei Charakteristika auf:

- Destillationsbeginn (engl. *initial boiling point*, IBP): Temperatur beim Abfallen des ersten Tropfens vom Kühler in die Vorlage.
- Destillationsverlauf: Die Form der Kurve zwischen Beginn und Endpunkt.
- Destillationsendpunkt (engl. *final boiling point*, FBP): Höchste Temperatur, die während der Destillation erreicht wird, üblicherweise nach vollständigem Verdampfen der Probe.

Alle drei Punkte sind für den sicheren Betrieb eines Verbrennungsmotors relevant. Der IBP ist ein Maß für die Flüchtigkeit des Kraftstoffes und damit die Handhabungssicherheit. Bei Petrodiesel liegt dieser Wert über 100 °C, bei Benzin etwas darunter und bei Biodiesel bei



ca. 330 °C. Der FBP ist gleichzusetzen mit der rückstandsfreien Verdampfbarkeit des Kraftstoffes. Ein zu hoher FBP führt zu unvollständiger Verdampfung im Zylinder, was in unvollständiger Verbrennung und erhöhter Rußbildung resultiert.

Der Siedeverlauf sollte möglichst gleichmäßig ansteigend sein, um eine gleichmäßige Verdampfung des Kraftstoffes bei der Einspritzung zu gewährleisten. Abbildung 7 zeigt verschiedene mögliche Formen der Siedepunktkurve und deren Ursachen.

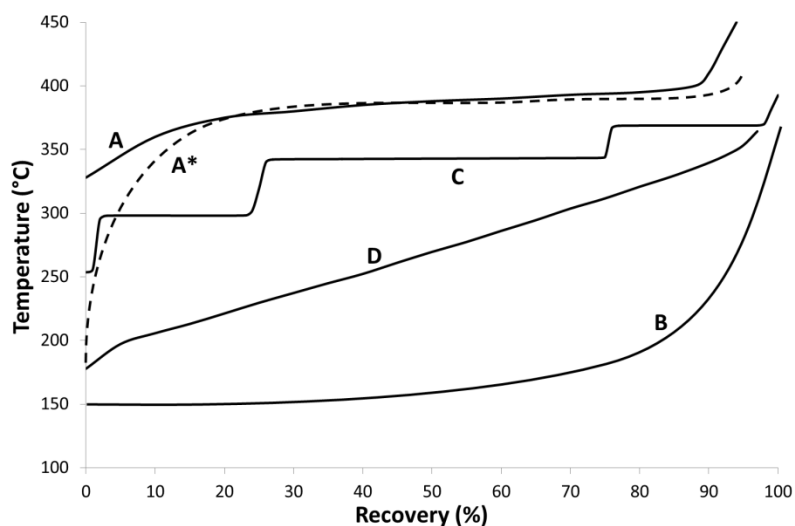


Abbildung 7. Theoretisch mögliche Formen einer Siedepunktkurve.

Kurve **A** ergibt sich aus einem Gemisch, das aus wenigen Komponenten mit ähnlichem Siedepunkt und einem sehr geringen Anteil Leichtsieder besteht. Ein Beispiel dafür ist Biodiesel (Kurve A), dem eine flüchtigere Verbindung als Additiv zugemischt wurde (Kurve **A\***). Die Destillation beginnt bei einem niedrigen IBP, die Temperatur steigt jedoch steil an, sobald der Leichtsieder verdampft wurde. Da die Hauptkomponente des Gemischs (Methyloleat) einen konstanten Siedepunkt aufweist, verläuft die Kurve bei konstanter Temperatur über nahezu den gesamten Destillationsverlauf. Dies verdeutlicht, dass Additive zwar den IBP von Biodiesel herabsetzen können, jedoch kaum Auswirkung auf den Siedeverlauf und den FBP haben.

Kurve **B** beschreibt das extreme Gegenteil, ein Gemisch, das hauptsächlich aus einem oder wenigen Leichtsiedern und einem geringen Anteil einer höher siedenden Komponente besteht. Sobald die Leichtsieder verdampft sind, steigt die Temperatur gegen Ende steil an. Ein solcher Kraftstoff würde in Dieselmotoren zu Frühzündungen, unregelmäßiger Verbrennung und Schäden am Einspritzsystem aufgrund unzureichender Schmierfähigkeit führen.

Kurve **C** entsteht bei der Destillation eines Gemischs aus drei Komponenten mit unterschiedlichem Siedepunkt. Die Kurve weist deutliche Temperatursprünge zwischen dem

jeweiligen Siedeende und Siedebeginn zweier aufeinanderfolgender Komponenten auf. Die Folgen sind wiederum unregelmäßige Verdampfung und Verbrennung. Ein Beispiel hierfür ist die Selbstmetathese von Methyloleat, bei der ein Gemisch aus drei Komponenten erzeugt wird. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit eines Stoffgemischs aus einer Vielzahl Substanzen mit breit gefächerten Siedepunkten. Kurve **D** stellt diesen Idealfall dar, wie er mit einem solchen Gemisch erreicht wird.

Die Anforderungen an den Siedeverlauf von Kraftstoffen, die in Kraftfahrzeugen mit Dieselmotoren verwendet werden dürfen, sind in der europäischen Norm EN 590 explizit geregelt:

- Bei 250 °C muss das aufgefangene Volumen <65 % betragen.
- Bei 350 °C muss das aufgefangene Volumen mindestens 85 % betragen.
- 95 % des Probenvolumens müssen bei höchstens 360 °C aufgefangen worden sein.

An den IBP werden keine expliziten Anforderungen gestellt. In Abbildung 8 werden diese Grenzen grafisch als schraffierte Bereiche dargestellt, die von den Kurven nicht durchlaufen werden dürfen.

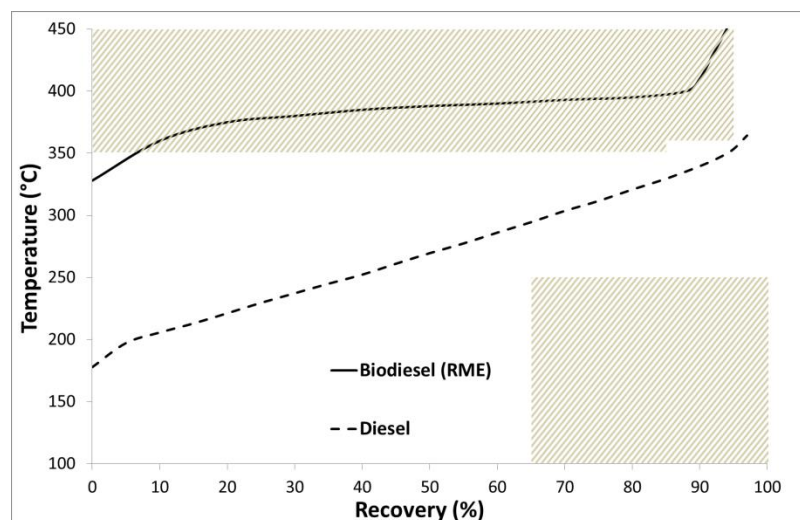


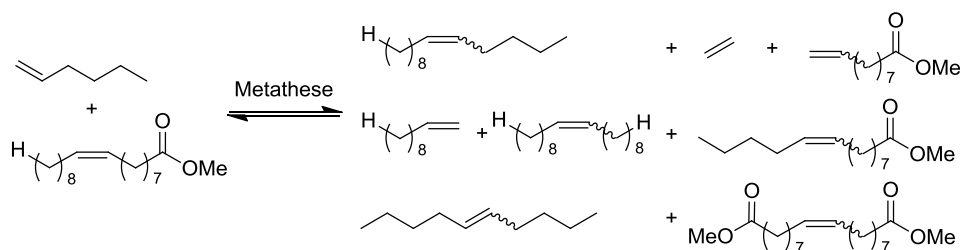
Abbildung 8. Siedepunktkurven von Biodiesel und Diesel mit Grenzen nach EN 590.

Zur Angleichung des Siedeverhaltens von Biodiesel an Diesel muss der IBP deutlich abgesenkt werden und der Siedeverlauf entsprechend gleichmäßig erniedrigt werden.

Wie anhand Abbildung 7 oben gezeigt wurde, kann das Siedeverhalten von Kraftstoffen durch Zugabe von Additiven nicht nennenswert beeinflusst werden. Daher müssen chemische Verfahren entwickelt werden, mit denen Biodiesel in ein Gemisch aus mehreren Komponenten umgewandelt werden kann. Aufgrund der vorhandenen olefinischen

Doppelbindungen in den zugrundeliegenden Fettsäuremethylestern bieten sich hierfür insbesondere Olefinmetathesen an. Die ersten Arbeiten dazu erfolgten in einem Kooperationsprojekt zwischen dem Johann Heinrich von Thünen-Institut, dem Karlsruher Institut für Technologie, der TU Braunschweig und der Hochschule Coburg. Im Jahr 2012 wurde der Abschlussbericht mit dem Titel „Lowering of the boiling curve of biodiesel by metathesis“, sowie eine gleichlautende wissenschaftliche Publikation von Meier *et al.* veröffentlicht.<sup>[174]</sup> Die Vorgehensweise bestand darin, Biodiesel durch Kreuz- und Selbstmetathese in Produktgemische mit einer breiteren Siedepunktverteilung zu überführen. Um Produkte mit kürzerer Kettenlänge als C<sub>18</sub> zu erhalten, wurde 1-Hexen als Metathesepartner eingesetzt. Die entstandenen Metathesekraftstoffe wurden ausführlich auf ihre Verbrennungseigenschaften untersucht.

Europäischer Biodiesel besteht aufgrund der Verfügbarkeit von Rapsöl aus Rapsölmethylester, dessen Hauptbestandteil ist wiederum Methyloleat (65 % Methyloleat [18:1], 22 % Methylinoleat [18:2], 8 % Methylinolenat [18:3], 1 % Methylstearat [18:0], und 4 % Methylpalmitat [16:0]). Durch eine Kreuzmetathese von Methyloleat mit einem kurzkettigen Olefin können jedoch nur eine sehr begrenzte Zahl unterschiedlicher Verbindungen erhalten werden (Schema 15).



Schema 15. Produkte der Kreuzmetathese von Methyloleat und 1-Hexen.

Aus diesem Grund weisen die von Meier veröffentlichten Siedepunktkurven der Metathesekraftstoffe noch einen inhomogenen Verlauf und einen IBP von ca. 50 °C auf.<sup>[174]</sup> Basierend auf deren Verlauf kann davon ausgegangen werden, dass die Spezifikationen der Norm EN 590 nicht erfüllt werden. Im Projektbericht wurde nur eine Mischung von 20 % Metathesekraftstoff und 80 % Diesel ausführlich vermessen, für die reinen Metatheseprodukte wurden keine Rohdaten veröffentlicht.

In den Arbeiten zur isomerisierenden Metathese von Gooßen und Ohlmann wurde 2012 eine mögliche Alternative zu diesem Problem aufgezeigt.<sup>[121]</sup> Durch die isomerisierende Metathese können aus ungesättigten Fettsäureestern breite Produktverteilungen aus Olefinen, Mono- und Diestern erzeugt werden. Durch Zugabe eines kurzkettigen Olefins kann die

Verteilung zu kürzeren Kettenlängen verschoben werden. Im Gegensatz zur klassischen Olefinmetathese werden dabei Produktgemische mit gleichmäßig verteilten Kettenlängen erhalten. Bereits zum Zeitpunkt der Publikation 2012 wurde mit Verweis auf Meiers Arbeit im selben Jahr eine mögliche Anwendung der vorgestellten isomerisierenden Metathese zur Verbesserung von Biodiesel in Erwägung gezogen. Die Produktgemische aus der isomerisierenden Metathese sollten aufgrund ihrer breiten Verteilung einen gleichmäßigen Siedeverlauf ausweisen. Da die mittlere Kettenlänge der Gleichgewichtsverteilungen nur abhängig von der Stöchiometrie und den Kettenlängen der olefinischen Ausgangsstoffe ist, sollte es möglich sein, den Siedeverlauf der Gemische zu kontrollieren.

An diesem Punkt wurde durch Sabrina Baader und Patricia Podsiadly die Arbeit an diesem Thema aufgenommen. Ursprüngliches Ziel war, durch isomerisierende Metathese von RME mit 1-Hexen in Anlehnung an Meiers Arbeiten ein Produkt mit gleichmäßigem Siedeverlauf zu erhalten. Zur Bestimmung des Destillationsverlaufs der Proben wurde eine Kooperation mit der Universität Rostock begonnen, da dort die erforderliche apparative Ausstattung zur Siedeanalytik vorhanden war (vgl. Kap 7.2.7). Zur Prüfung der Grundannahme, dass die reinen Metathesekraftstoffe von Meier nicht die Spezifikationen in EN 590 erfüllen, wurde zunächst die beschriebene nicht-isomerisierende Selbst- und Kreuzmetathese von Methyloleat mit 1-Hexen im 100 mL Maßstab nachvollzogen. Die Reaktion konnte reproduziert werden und die in Rostock gemessenen Siedepunktkurven von Selbst- und Kreuzmetathese lagen klar außerhalb der Spezifikationen für Dieselkraftstoff. Eine reine Kreuzmetathese mit 1-Hexen war also nicht ausreichend, um die Siedeeigenschaften von Biodiesel zu verbessern.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Optimierung der isomerisierenden Metathese von RME mit 1-Hexen begonnen. Als ich im September 2014 die Arbeit an diesem Projekt begann, waren die ersten Reaktionen mit dem System von Ohlmann bereits durchgeführt. Allerdings existierte zu diesem Zeitpunkt keine Möglichkeit zur effizienten Analytik der entstandenen olefinischen Gemische. Die Produktverteilungen wurden zu diesem Zeitpunkt gaschromatographisch mit einer speziellen Trennsäule für apolare Substanzen grob aufgetrennt und anschließend die Isomere manuell nach Kettenlängen zu Histogrammen sortiert. Eine Bestimmung des Siedeverlaufs der Proben war ebenso wenig möglich, wie eine exakte Zuordnung der breiten Signale zu einzelnen Produktfraktionen oder Molekülen.

Bei der weiteren Bearbeitung des Projekts wurden die Arbeiten anteilig vorgenommen. Silvia Berndt führte in Rostock die Destillationsanalysen der Proben durch, die in Kaiserslautern in Großansätzen hergestellt wurden. Mathias Baader programmierte den

numerischen Simulationsalgorithmus (Kap. 4.3.4). Dieser wurde später von mir modifiziert und die Bestimmung und Auswertung der katalytischen Parameter der Reaktion wurde von mir damit durchgeführt. Gemeinsam mit Sabrina Baader, deren Schwerpunkt auf der Reaktionsoptimierung lag, entwickelte ich die isomerisierende Metathese von RME mit 1-Hexen und führte die Optimierung des Siedeverhaltens durch. Die zuvor notwendige effiziente Analytikmethode für die olefinischen Produktgemische wurde durch mich etabliert. Außerdem führte ich die simulationsbasierte Bestimmung von Siedepunktkurven aus Gaschromatogrammen ein und entwickelte im Folgenden eine Methode, um den Siedeverlauf direkt aus numerisch simulierten Produktverteilungen zu berechnen. Die mathematische Vorhersage der Zielparameter und die Entwicklung der isomerisierenden Ethenolyse von RME wurden zum größten Teil durch mich durchgeführt, nachdem Sabrina Baader den Arbeitskreis verlassen hatte.

#### *Entwicklung der projektspezifischen Analytik*

Die Grundlage für eine rationale Reaktionsoptimierung war die Verfügbarkeit einer effizienten und reproduzierbaren Analytikmethode. Diese bestand aus zwei Teilbereichen, wovon der Erste die Identifikation und Quantifizierung der durch isomerisierende Metathese entstandenen Olefine, Mono- und Diester beinhaltete. In den zugrundeliegenden Arbeiten von Ohlmann und Goßen wurde dieses Isomerengemisch gaschromatographisch analysiert und einzelne Isomere manuell zugeordnet. Diese Vorgehensweise ermöglicht nur eine qualitative Auswertung, aber keine quantitative Beschreibung der Produktverteilungen.

In unseren Arbeiten wurden die Produktgemische dagegen im Anschluss an die Reaktion ohne weitere Aufarbeitung hydriert, um alle isomeren Verbindungen einer bestimmten Kettenlänge zu einem gesättigten, linearen Produkt(-signal) zusammenzufassen. Diese Gemische konnten dann ohne spezielle Trennsäulen gaschromatographisch analysiert werden. Die Zuordnung der Produkte erfolgte einmalig mittels GC-MS, sowie durch Vergleich mit Retentionszeiten bekannter Reinstoffe. Aufgrund der charakteristischen Verteilungen, die sich stets nur in ihrer Form und Lage unterscheiden, konnten dadurch auch alle folgenden Proben zugeordnet werden. Zur Auswertung und Zuordnung der Gaschromatogramme der hydrierten Mischungen wurden die Signale um die jeweilige molare Masse der einzelnen Verbindungen korrigiert. Dies ist notwendig, weil die Detektion mittels eines massenselektiven Flammenionisationsdetektors erfolgt.<sup>[175]</sup>

Der zweite Teilbereich betraf die Untersuchung des Siedeverhaltens der Proben. Kraftstoffe werden in der Regel bei Atmosphärendruck unter genormten Bedingungen in genormten automatischen Destillationsapparaten destilliert.<sup>[173]</sup> Dazu werden abhängig von der verwendeten Maschine Probenvolumina von 100-300 mL benötigt. Für die vorgesehene Optimierung des Siedeverlaufs durch Katalyse-Reihenversuche musste also eine alternative Methode für kleinere Probenvolumina (<2 mL) eingesetzt werden. Eine atmosphärische Destillation sollte nur für ausgewählte, optimierte Produkte, bzw. für die Meilensteine des Projekts in Kooperation mit der Universität Rostock durchgeführt werden. Neben der Destillation existiert die Möglichkeit, den Siedeverlauf einer Probe näherungsweise aus einem speziellen Gaschromatogramm zu simulieren.<sup>[176]</sup> Allerdings werden dafür genormte Gaschromatographen, Säulen und Softwarepakete benötigt, die nicht zur Verfügung standen.<sup>[177,178]</sup> Eine Auftragsanalytik für mehrere hundert Proben war aus zeitlichen und finanziellen Gründen ebenfalls nicht möglich. Daher wurde die verfügbare gaschromatographische Analytik und die Software *Envantage Dragon SimDist*<sup>®</sup> manuell aneinander angepasst und kalibriert.<sup>[179]</sup> Bei der simulierten Destillation (SimDist) wird die Probe mit einem linearen Temperaturgradienten gaschromatographisch vermessen. Das Chromatogramm wird anschließend in eine Siedepunktkurve umgerechnet. Dafür wird mit einer Kalibrier Mischung mit bekannten, strukturell verwandten Substanzen eine Korrelation zwischen Retentionszeiten und Siedepunkten hergestellt. Wir verwendeten zur Kalibrierung lineare Alkane und Monoester, sowie selbst hergestellte Diester. In der Berechnung wird durch die Signalfläche bei einer bestimmten Retentionszeit bestimmt, welcher Anteil der Probe bei welchem Siedepunkt verdampft ist. Daraus wird dann die aufgefangene Destillatmenge und der dazugehörige Siedepunkt berechnet. Abbildung 9 zeigt den Ablauf der Auswertung einer Probe am Beispiel einer isomerisierenden Selbstmetathese von RME.

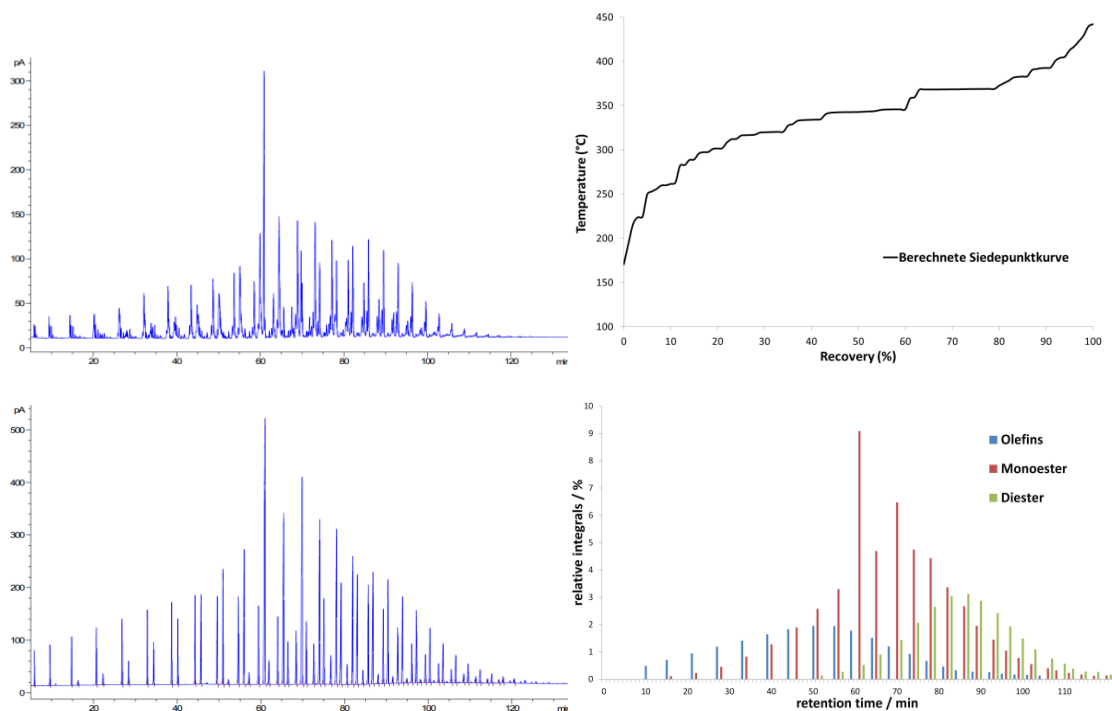


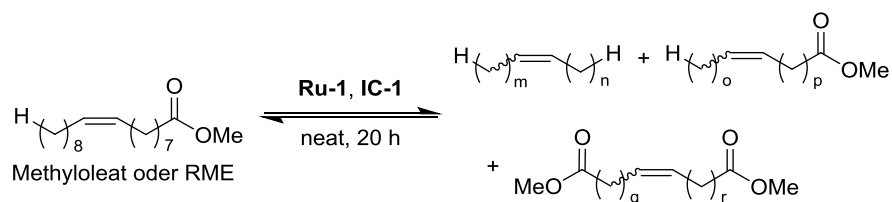
Abbildung 9. Schematischer Ablauf der Auswertung einer Probe; Gaschromatogramm (links oben) und daraus mit SimDist berechnete Siedepunktkurve (rechts oben). Gaschromatogramm der hydrierten Probe (links unten) und daraus erstellte Produktverteilung (rechts unten).

Die abgebildete Produktverteilung ist ein Beispiel für einen sehr homogenen Verlauf. Als homogen werden im Folgenden nur Verteilungen bezeichnet, die jeweils nur ein Maximum besitzen. Zur besseren Übersicht sind die Produktklassen durchgehend nach demselben Farbschema dargestellt; Olefine in blau, Monoester in Rot und Diester in Grün.

#### 4.3.2 Optimierung der isomerisierenden Metathese von RME mit 1-Hexen

Mit dieser Analytik konnte die Optimierung der isomerisierenden Hexenolyse beginnen. Als Substrat wurde RME aus kommerziell erhältlichem Rapsöl verwendet. In den Arbeiten von Ohlmann wurde bereits Methyloleat mit verschiedenen olefinischen Partnern umgesetzt. Diese Reaktionen liefen allerdings in der Regel in Lösungsmitteln ab, was für die Herstellung von Kraftstoffen nicht wirtschaftlich ist. Basierend auf diesen Arbeiten wurden die Startbedingungen für die Optimierung gewählt (Tabelle 2).

Tabelle 2. Isomerisierende Selbstmetathese basierend auf Literaturbedingungen.



Eintrag	Edukt	<b>Ru-1</b> (mol%)	<b>IC-1</b> (mol%)	T (°C)	Umsatz und Produktverteilung
1 <sup>a</sup>	Methyloleat	0.05	0.06	40	Unvollständig, haupts. Metatheseprodukte
2 <sup>a</sup>	Methyloleat	0.05	0.06	50	Vollständig
3 <sup>a</sup>	Methyloleat	0.05	0.06	60	Vollständig
4 <sup>a</sup>	Methyloleat	0.05	0.06	70	Vollständig, verbreitert
5	RME	0.05	0.06	50	Vollständig, homogen
6 <sup>a</sup>	RME	0.05	0.12	50	Vollständig, verbreitert
7 <sup>a</sup>	RME	0.10	0.06	50	Vollständig
8 <sup>a</sup>	RME	0.10	0.12	50	Vollständig, verbreitert
9	RME	0.05	0.05	50	Vollständig, homogen

Reaktionsbedingungen: 5.00 mmol Methyloleat bzw. RME bezogen auf Methyloleat, **Ru-1, IC-1**, 20 h, lösungsmittelfrei. a) Produkte nicht hydriert.

Die Aktivität des Isomerisierungskatalysators ist stark temperaturabhängig.<sup>[121]</sup> Deshalb wurde zunächst die optimale Reaktionstemperatur anhand der Modellreaktion mit Methyloleat ermittelt. Bei 40 °C wurden hauptsächlich Metatheseprodukte beobachtet. Die Metathesereaktion befand sich nach 20 h noch nicht im Gleichgewicht, es wurden nur 20 % des Methyloleats umgesetzt (Eintrag 1). Ab einer Reaktionstemperatur von 50 °C wurden Produktverteilungen mit einer Vielzahl von Isomeren gebildet (Eintrag 2). Bei 60 °C war die entstandene Verteilung geringfügig homogener, der Umsatz war qualitativ höher (Eintrag 3). Bei 70 °C war die Verteilung deutlich verbreitert und enthielt mehr Isomere (Eintrag 4).

Da es sich hierbei nur um Modellreaktionen handelte, wurden die Produktverteilungen nicht mathematisch untersucht, sondern direkt die Auswirkung der Reaktionstemperatur auf das Siedeverhalten bestimmt. Abbildung 10 zeigt die simulierten Siedepunktkurven der isomerisierenden Selbstmetathese von Methyloleat für verschiedene Reaktionstemperaturen.



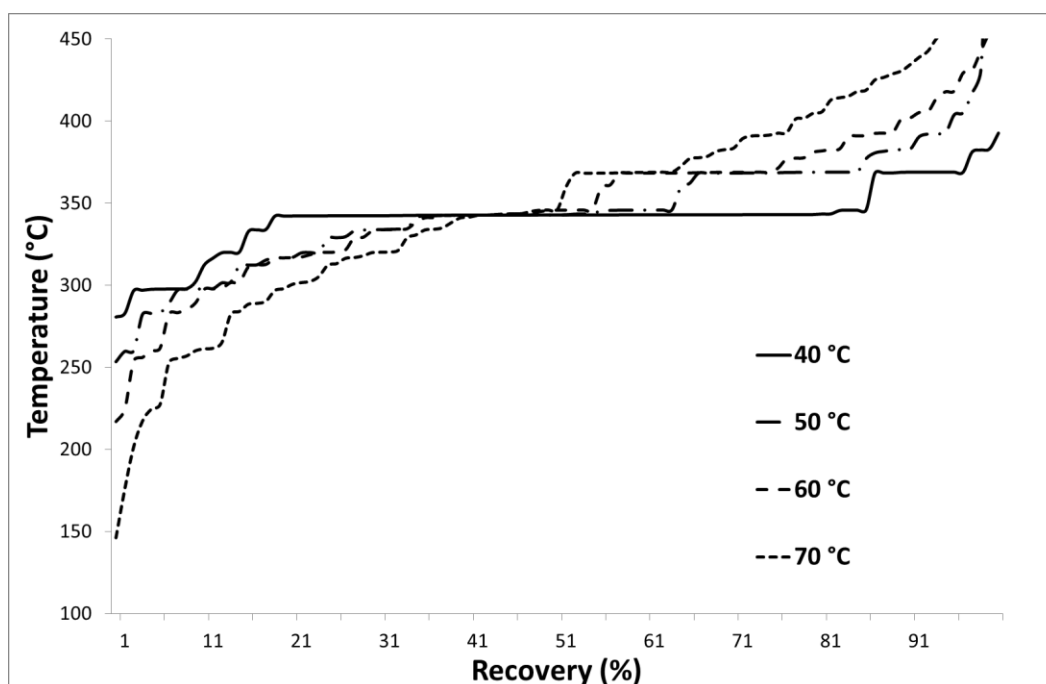


Abbildung 10. Berechnete Siedepunktkurven der isomerisierenden Selbstmetathese von Methyloleat bei verschiedenen Temperaturen.

Die Verteilung für 40 °C enthält noch überproportional viel Methyloleat, was in einem breiten Kurvenabschnitt bei konstanter Siedetemperatur resultiert. Dieser Bereich verkleinert sich mit zunehmender Homogenität der Produktverteilung. Aus den drei Kurven für höhere Temperaturen ist ersichtlich, dass eine höhere Reaktionstemperatur zu einem Kippen der gesamten Kurve gegen den Uhrzeigersinn führt. Der IBP sinkt ab, der FBP steigt stark an, die Kurve deckt einen größeren Siedebereich ab. Die mittlere Siedetemperatur bleibt jedoch wie die mittlere Kettenlänge der Produkte konstant. Diese Ergebnisse sind darauf zurückzuführen, dass sich bei höherer Aktivität des Isomerisierungskatalysators mehr extrem kurz- und extrem langkettige Verbindungen bilden. Diese führen mit ihren wesentlich niedrigeren bzw. höheren Siedepunkten zu einer Verbreiterung des gesamten Siedebereichs.

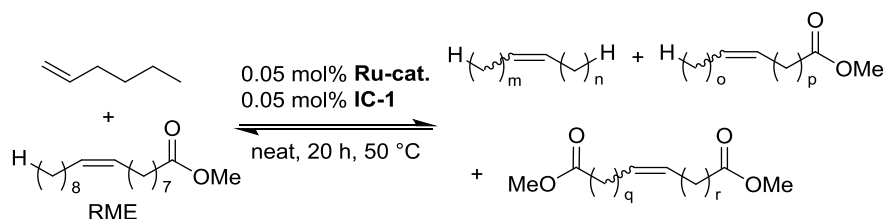
Eine derart erhöhte Siedetemperatur gegen Ende der Destillation steht jedoch den Spezifikationen für Diesel entgegen. Daher wurde in folgenden Reaktionen versucht, durch möglichst geringe Temperatur und geringe Aktivität des Isomerisierungskatalysators eine zwar homogene, aber nur schmale Produktverteilung herzustellen.

Die isomerisierende Metathese von RME bei 50 °C führte ebenfalls zu einer homogenen Verteilung mit gleichmäßiger Siedepunktkurve (Tabelle 2, Eintrag 5). Kontrollreaktionen zeigten, dass die Lage der Siedepunktkurve nur von der eingesetzten Menge des Isomerisierungskatalysators abhängig ist (Tabelle 2, Einträge 6, 8). Eine Verdopplung der Beladung von **Ru-1** auf 0.10 mol% hatte keine Auswirkungen auf die Kurve (Tabelle 2,

Eintrag 7). Um eine zu starke Verbreiterung der Produktverteilung zu verhindern, wurde die Katalysatorbeladung auf jeweils 0.05 mol% reduziert. Als Reaktionstemperatur wurden 50 °C gewählt. Bei diesen Bedingungen konnte eine homogene, jedoch nicht zu stark verbreiterte Produktverteilung erhalten werden. Die entsprechende berechnete Siedepunktkurve wurde dadurch im letzten Drittel verglichen mit der Kurve bei 0.06 mol% **IC-1** um ca. 15 °C abgesenkt.

### *Metathesekatalysatoren*

Mit diesen Bedingungen wurde anschließend die isomerisierende Metathese eines Gemischs aus RME und 1-Hexen untersucht. In Anlehnung an die vorherigen Arbeiten von Ohlmann und Gooßen wurde zunächst die Auswirkung verschiedener Ruthenium-NHC-Metathesekatalysatoren (Abbildung 11) auf die isomerisierende Hexenolyse überprüft (Schema 16).



Schema 16. Isomerisierende Hexenolyse mit verschiedenen Rutheniumkatalysatoren.

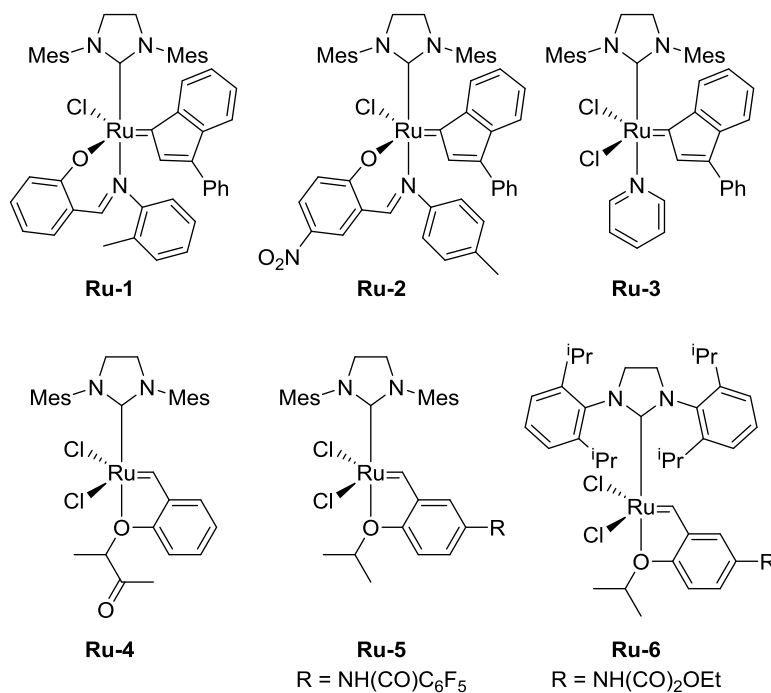


Abbildung 11. Ruthenium-NHC-Metathesekatalysatoren für die isom. Hexenolyse.

Zum Vergleich der Homogenität wurden alle Produktmischungen hydriert und wie beschrieben analysiert. Aus den erhaltenen Kettenlängenverteilungen wurden die Signale der gebildeten Olefine bzw. Alkane ausgewählt und gegeneinander aufgetragen (Abbildung 12). Die Signale von Mono- und Diestern verhalten sich analog.

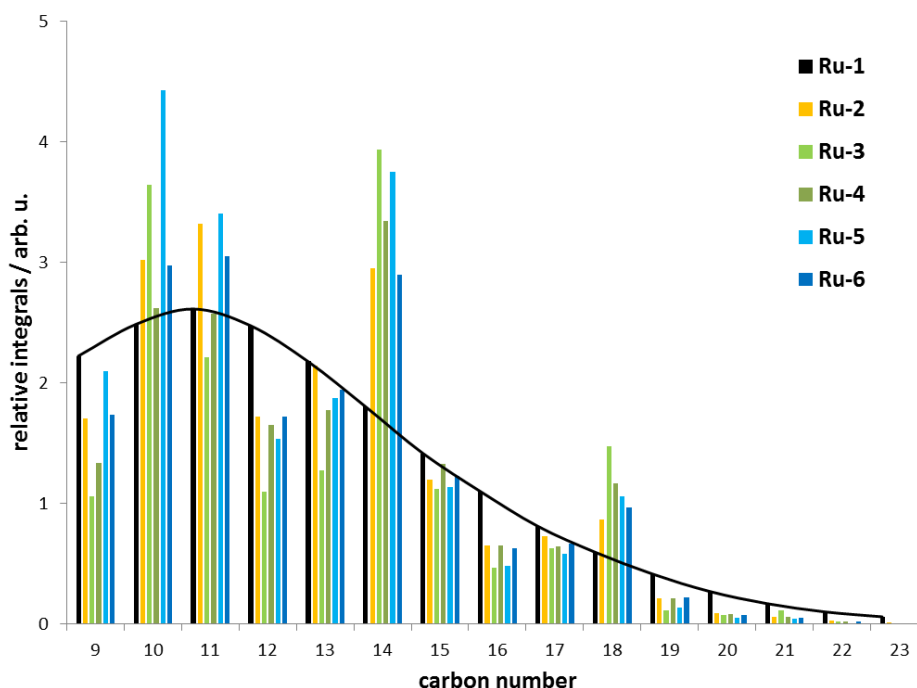
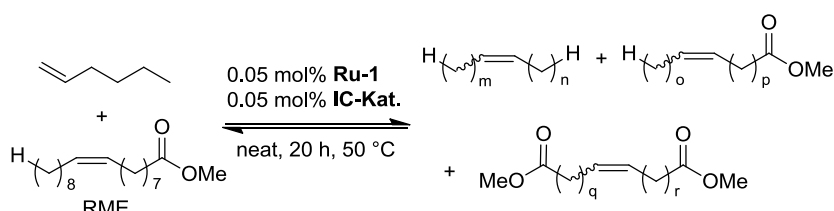


Abbildung 12. Vergleich der Olefinfraktion nach Umsetzung mit verschiedenen Metathesekatalysatoren.

Das System aus dem NHC-Ruthenium-Indenylidenkomplex **Ru-1** und **IC-1** ergab als einziges eine gleichmäßige Verteilung. Bei den Komplexen **Ru-2** bis **Ru-6** waren jeweils die nicht isomerisierten Metatheseprodukte Decan, Tetradecan und Octadecan überrepräsentiert. Dies deutet auf eine verminderte Aktivität des Isomerisierungskatalysators in Kombination mit diesen Metathesekatalysatoren hin.

### Isomerisierungskatalysatoren

Im Anschluss wurden verschiedene moderne Isomerisierungskatalysatoren, die teilweise bereits in isomerisierenden Metathesen Verwendung fanden, untersucht (Schema 17, Abbildung 13).



Schema 17. Isomerisierende Hexenolyse mit verschiedenen Isomerisierungskatalysatoren.

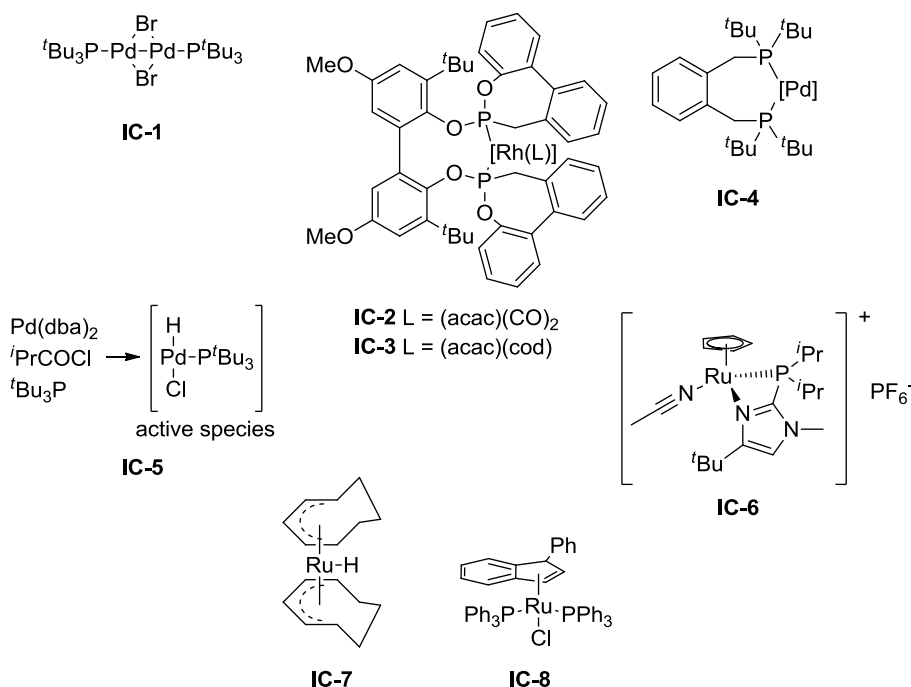


Abbildung 13. Untersuchte Isomerisierungskatalysatoren; **IC-2**, **IC-3**: [Rh]/BiPhePhos = 1:10;<sup>[121,180,181]</sup> **IC-4**;<sup>[182]</sup> **IC-5**;<sup>[183]</sup> **IC-6**;<sup>[184,185]</sup> **IC-7**;<sup>[186]</sup> **IC-8**.<sup>[187,188]</sup>

Die bekannten Isomerisierungskatalysatoren von Chaudret, Cole-Hamilton, Behr und Skrydstrup erwiesen sich als inkompatibel mit **Ru-1** bei den gewählten

Reaktionsbedingungen. Einzig der sogenannte Zipper-Katalysator von Grotjahn und Schrock (**IC-6**) zeigte Isomerisierungsaktivität, ergab jedoch deutlich inhomogene Verteilungen. Grund dafür war möglicherweise auch die niedrige Reaktionstemperatur von 50 °C, da die Umsetzung von Substraten mit Alkohol- oder Carbonylgruppe mit **IC-6** normalerweise bei 70 °C durchgeführt wird.<sup>[185]</sup>

Abbildung 14 veranschaulicht die gebildeten Produktverteilungen am Beispiel der Systeme **Ru-1/IC-1** und **Ru-1/IC-6**. Die Ergebnisse der anderen getesteten Systeme sind in Kap. 7.2 aufgeführt.

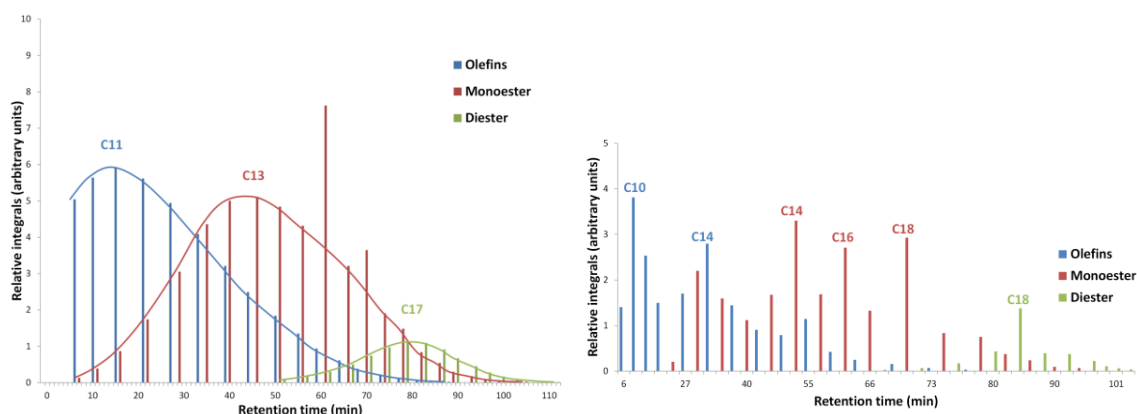


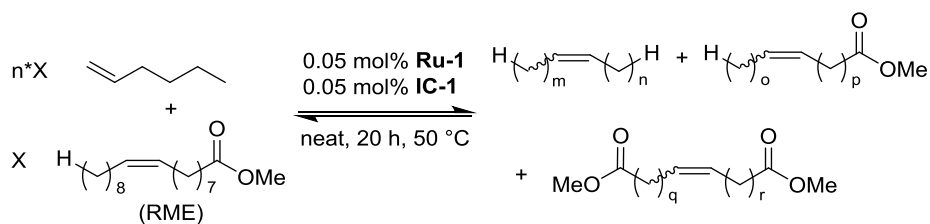
Abbildung 14. Zugeordnete und hydrierte Gaschromatogramme der isomerisierenden Hexenolyse mit **IC-1** (links) und **IC-6** (rechts).

Nachdem mit je 0.05 mol% **Ru-1** und **IC-1** und einer Reaktionstemperatur von 50 °C die optimalen Bedingungen für die isomerisierende Hexenolyse von RME ermittelt waren, sollte die Beeinflussung des Siedeverhaltens überprüft werden.

### 4.3.3 Optimierung des Siedeverhaltens durch isomerisierende Hexenolyse

#### *Einfluss der Stöchiometrie*

Zur Untersuchung der Auswirkung des Verhältnisses von RME und 1-Hexen auf das Siedeverhalten wurden Produktgemische mit 0, 0.3, 1.0 und 1.5 Äquivalenten 1-Hexen bezogen auf RME dargestellt. Die Gesamtmenge olefinischer Doppelbindungen im Gemisch wurde dabei konstant belassen, um das Ergebnis nicht durch effektiv geringere Katalysatorbeladung zu verfälschen (Schema 18).



Schema 18. Isomerisierende Metathese von RME mit unterschiedlichen Mengen 1-Hexen. Die Gesamtmenge  $X+n \cdot X$  an olefinischen Reaktionspartnern wurde konstant gehalten.

Mit allen RME/Hexen-Verhältnissen wurden homogene Produktverteilungen erzielt. Die zugeordneten Chromatogramme veranschaulichen die Verschiebung der Verteilungen zu Produkten mit geringerem Siedepunkt bzw. geringerer Kettenlänge bei einem höheren Anteil 1-Hexen (Abbildung 15).

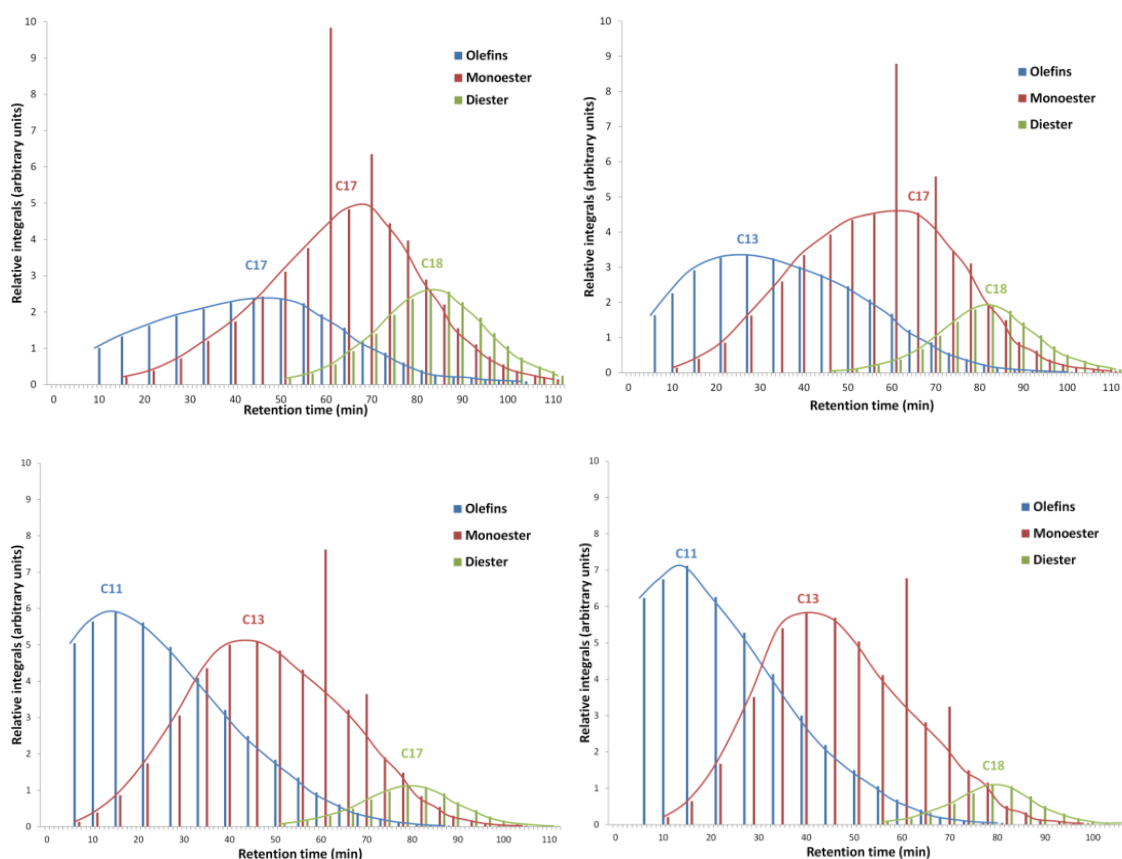


Abbildung 15. Produktverteilungen der isomerisierenden Metathese mit 0 (links oben), 0.3 (rechts oben), 1.0 (links unten) und 1.5 (rechts unten) Äquivalenten 1-Hexen bezogen auf RME.

Um den Einfluss der Stöchiometrie nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ bestimmen zu können, wurden die mittleren Kettenlängen  $\eta_{\text{found}}$  der einzelnen Produktfraktionen berechnet. Die endständigen Methylgruppen der Ester werden nicht zur Kettenlänge gezählt.

Tabelle 3. Experimentell bestimmte mittlere Kettenlängen der Produktfraktionen bei unterschiedlichen Mengen 1-Hexen.

[1-Hexen] / [RME]	Mittlere Kettenlängen (MCL) $\eta_{\text{found}}$		
	Olefine	Monoester	Diester
0.0	<16.8 <sup>a</sup>	17.5	18.8
0.3	<14.8 <sup>a</sup>	16.1	18.3
1.0	<12.9 <sup>a</sup>	14.4	17.5
1.5	<12.4 <sup>a</sup>	14.0	17.6

a) Flüchtige Olefine mit Kettenlängen  $<C_8$  konnten nicht detektiert werden, die tatsächlichen Werte für Olefine liegen daher unter den Berechneten.

Tabelle 3 zeigt, dass die Kettenlängen der einzelnen Produktfraktionen in der Reihenfolge Olefine > Monoester > Diester unterschiedlich stark verkürzt werden. Theoretisch wäre dagegen eine gleichmäßige Verkürzung aller mittleren Kettenlängen zu erwarten gewesen. Diese Beobachtung veranlasste uns, den zugrundeliegenden Mechanismus mathematisch genauer zu untersuchen (Kap. 4.3.4)

Zunächst wurde jedoch überprüft, wie sich die Siedepunktkurve abhängig von den stark verschobenen Produktverteilungen verhält. Zur Simulation wurden jeweils die rohen Produktmischungen verwendet. Kontrollversuche belegten, dass die Siedepunktkurve durch Hydrierung des Produkts nicht signifikant verändert wurde. Eine partielle Hydrierung könnte ggf. in einem späteren Projektstadium zur Erhöhung der Oxidationsstabilität des Biokraftstoffs dienen. Die simulierten Siedepunktkurven der Produkte mit verschiedenem Hexenanteil sind in Abbildung 16 aufgetragen.

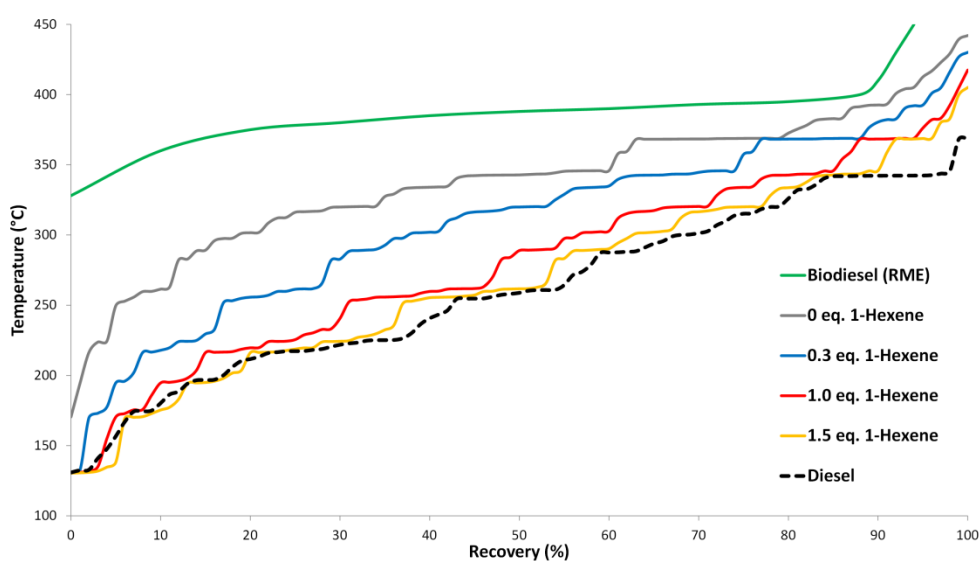


Abbildung 16. Berechnete Siedepunktkurven der isomerisierenden Hexenolyse von RME mit unterschiedlichen Mengen 1-Hexen. Kurven von RME und Petrodiesel zum Vergleich.

Mit verschiedenen Anteilen 1-Hexen liefert die isomerisierende Hexenolyse von RME Produkte mit gleichmäßigen Siedepunktkurven. Die sichtbaren kleinen Temperaturstufen sind simulationsbedingt. Die Kurven verlaufen mit steigender Hexenmenge bei deutlich niedrigeren Temperaturen und der IBP sinkt auf  $<150\text{ °C}$  ab. Mit 1.0 eq. 1-Hexen wurde eine Siedepunktkurve erzielt, die sich bis auf  $<30\text{ °C}$  an die Kurve von Diesel annähert. Die weitere Steigerung von 1.0 auf 1.5 eq. 1-Hexen führte nur zu einer relativ geringen Absenkung der Kurve.

Die Simulation weist in der Praxis jedoch technische Einschränkungen auf. Der IBP kann unterhalb einer Grenze von ca.  $130\text{ °C}$  nicht mehr bestimmt werden, da früher eluierende Substanzen bei der verwendeten GC nicht mehr aufgelöst werden. Alle Produkte mit niedrigerem IBP werden daher in der Simulation nur ab  $130\text{ °C}$  mit einheitlichem IBP berücksichtigt. Im Bereich von  $>90\%$  theoretisch aufgefangener Destillatmenge standen keine Referenzmaterialien zur Kalibrierung der Siedepunkte mehr zur Verfügung. Außerdem weisen die GC-Signale in diesem Bereich nur eine geringe Intensität und einen geringen Responsefaktor auf. Die Teile der Kurven über  $90\%$  wurden daher von der verwendeten Software extrapoliert, was in einem unrealistischen steilen Anstieg der Kurven über  $95\%$  resultiert. Um einen realistischen Vergleich mit dem Ausgangspunkt und dem Ziel der Optimierung zu gewährleisten, wurden die simulierten Siedepunktkurven von RME und Diesel zusätzlich aufgetragen.

#### *Vergleichende atmosphärische Destillationsanalysen*

Mit einem Verhältnis von RME:1-Hexen = 1:1 (entspricht 1.0 eq. 1-Hexen) wurde die isomerisierende Metathese im vergrößerten Maßstab durchgeführt und 100 mL des Produktgemischs hergestellt. Der Rutheniumkatalysator wurde durch Behandlung mit wässriger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung ausgefällt und abgetrennt, um weitere Metathesen und Polymerisationen des Produkts auszuschließen.<sup>[189]</sup> Aufgrund des hohen Redoxpotentials von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Vergleich mit Palladium wurde davon ausgegangen, dass auch **IC-1** als unlösliches Oxid ausgefällt wird. Später durchgeführte Hochtemperaturdestillationen zeigten, dass nach der beschriebenen Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ca.  $2\%$  unverdampfbarer Rückstand im Produkt verblieben (Kap. 4.3.5.3). Bei dem Rückstand sollte es sich teilweise um Palladium handeln, da die oxidative Entfernung von Ruthenium als  $\text{RuO}_2$  laut Knight quantitativ verläuft.<sup>[189]</sup>

Das Produkt wurde anschließend in Rostock einer genormten Destillation unterzogen. Die erhaltene Siedepunktkurve ist in Abbildung 17 wiedergegeben. Zum Vergleich sind außerdem



die gemessenen Siedepunktkurven von Biodiesel (RME) und kommerziellem Diesel aufgetragen.

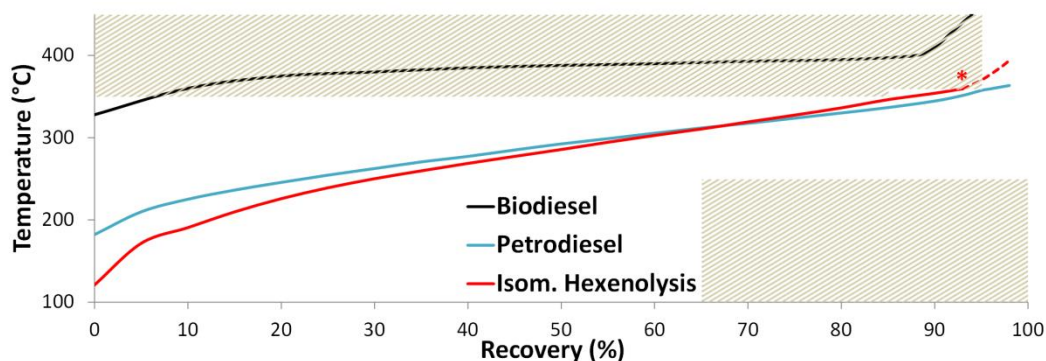


Abbildung 17. Durch Destillation gemessene Siedepunktkurve des Produkts der isomerisierenden Metathese eines 1:1 Gemischs aus RME und 1-Hexen. \* = Zersetzung unter Rauchbildung (Crackpunkt). Gestrichelte Linie extrapoliert.

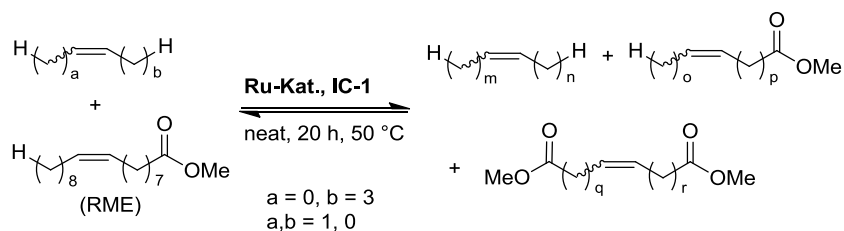
Das Produkt der isomerisierenden Hexenolyse mit 1.0 eq. 1-Hexen weist ein optimales Siedeverhalten auf. Die Siedepunktkurve verläuft insbesondere im relevanten Bereich höherer Recovery-Werte sehr nahe an der Dieselskurve. Im Gegensatz zur simulierten Kurve tritt kein steiler Anstieg der Temperatur gegen Ende der Destillation auf.

Das Produktgemisch weist jedoch noch zwei kritische Schwächen auf. Einerseits wird die Siedetemperatur von 360 °C schon bei einer Destillatmenge von 93 % erreicht. Der in EN 590 festgelegte Grenzwert von 95 % bei 360 °C wird nicht erfüllt, die Kurve liegt im hinteren Drittel noch geringfügig zu hoch. Andererseits musste die Destillation des Materials bei 360 °C abgebrochen werden, da sich das Produkt unter Rauchbildung zersetzte. Die oxidative Zersetzung ist ein typisches Verhalten von Biodieselproben mit hohem Anteil mehrfach ungesättigten Fettsäureestern. Das vermessene Produkt zeigte das gleiche Verhalten, da die Anzahl der mehrfach ungesättigten Verbindungen durch die isomerisierende Hexenolyse nicht verändert wird.

#### *Versuche mit kürzeren Olefinen*

Um den Verlauf der Siedepunktkurve zu noch niedrigeren Temperaturen abzusenken, war es notwendig, die Produktverteilungen zu noch kürzeren mittleren Kettenlängen zu verschieben. Hierfür wurde versucht, RME mit olefinischen Partnern mit Kettenlängen  $<C_6$  in isomerisierenden Metathesen umzusetzen (Tabelle 4).

Tabelle 4. Isomerisierende Metathese von RME mit kürzeren Olefinen.



Eintrag	Olefin	Ru-Kat. (mol%)	IC-1 (mol%)	Produktverteilung
1	1-Penten (1.0 eq.)	<b>Ru-1</b> (0.05)	0.05	Homogen, vollständiger Umsatz
2	2-Buten (2.1 eq.)	<b>Ru-2</b> (1.50)	0.75	Inhomogen, haupts. Metatheseprodukte, kaum Isomerisierung
3	Ethen (1 bar)	<b>Ru-1</b> (0.05)	0.06	Kein Umsatz

Reaktionsbedingungen: 2.50 mmol RME, Olefin, **Ru-Kat.**, **IC-1**, 50 °C, 20 h.

Mit 1-Penten wurde mit den bekannten Reaktionsbedingungen eine homogene Produktverteilung erhalten, deren mittlere Kettenlängen mit 12.9, 14.1 und 16.8 für Olefine, Mono- bzw. Diester noch geringfügig niedriger, als bei der entsprechenden Hexenolyse lagen (Eintrag 1). Die simulierte Siedepunktkurve war jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit identisch zu der des Produkts der isomerisierenden Hexenolyse. Die Umsetzung von RME mit 2-Buten wurde in Anlehnung an frühere Arbeiten<sup>[190]</sup> zur Metathese von Buten abweichend mit **Ru-2** und bei höherer Katalysatorbeladung durchgeführt (Eintrag 2). Nach einer Reaktionsdauer von 20 h konnte vollständiger Umsatz des RME zu den entsprechenden Metatheseprodukten detektiert werden. Produkte aus Isomerisierungsreaktionen waren nur in sehr geringer Menge zu beobachten. Die Umsetzung von RME mit Ethen bei einem Druck von 1 bar mit dem Standardsystem aus **Ru-1/IC-1** lieferte keine Umsetzung (Eintrag 3).

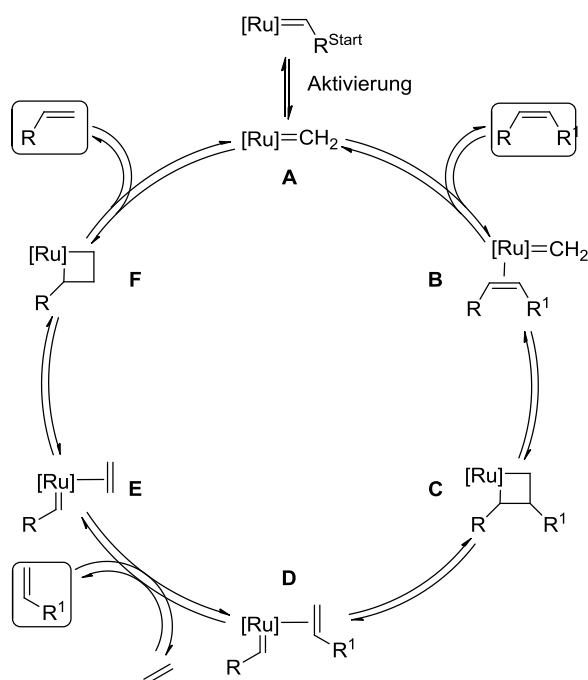
Aufgrund der geringen beobachteten Auswirkung des Einsatzes von 1-Penten anstelle von 1-Hexen wurde entschieden, direkt den kürzesten möglichen olefinischen Partner Ethen zu verwenden. Dadurch sollte sich die größtmögliche Verschiebung der Produktverteilung und damit der Siedepunktkurve erzielen lassen. Die Verwendung von Ethen, das nachhaltig aus Zuckerrohr gewonnen werden kann, würde zudem eine Synthese des Kraftstoffs aus ausschließlich nachhaltigen Ressourcen ermöglichen. Das Katalysatorsystem für die isomerisierende Hexenolyse war mit Ethen allerdings nicht kompatibel und musste für diesen Zweck weiterentwickelt werden. Diese Entwicklung sollte in größerem Ausmaß auf mathematischen Untersuchungen und Vorhersagen basieren. Bereits bei der Entwicklung der isomerisierenden Hexenolyse wurden außerdem Abweichungen der mittleren Kettenlängen der Produkte von den Erwartungen beobachtet, die nicht eindeutig erklärt werden konnten.

Diese sollten mit Hilfe der mathematischen Beschreibung der Reaktion nachvollzogen werden.

#### 4.3.4 Entwicklung einer Simulation zur Vorhersage der Produkteigenschaften

Bei der untersuchten isomerisierenden Metathese laufen – charakteristisch für Tandemreaktionen – zwei mechanistisch voneinander getrennte Reaktionen ab.

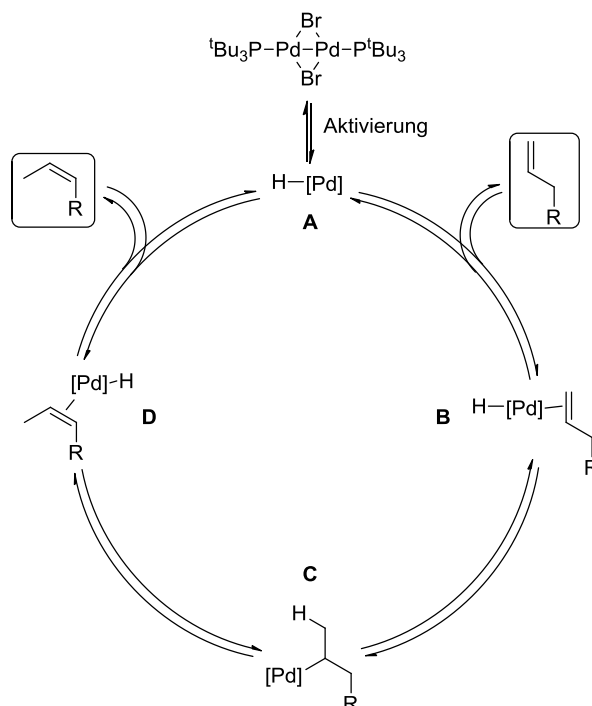
Die Metathese verläuft nach dem Chauvin-Mechanismus (Kap. 4.1.5.3).<sup>[143]</sup> Ein Olefin koordiniert an den aktivierten Carbenkomplex **A** und bildet den  $\pi$ -Komplex **B**. Durch [2+2]-Cycloaddition wird das Metallacyclobutan **C** gebildet, das wiederum durch Cycloreversion im Gleichgewicht mit dem  $\pi$ -Komplex **D** steht. Ein Ligandenaustausch mit einem weiteren Olefin führt zu Komplex **E**, der wiederum durch Cycloaddition das Metallacyclobutan **F** bildet. Durch Cycloreversion und Dissoziation des gebildeten olefinischen Produkts wird der Katalysezyklus geschlossen. Alle Schritte sind dabei reversibel (Schema 19).



Schema 19. Gleichgewichtsschritte der Ethenolyse nach Chauvin. Die hervorgehobenen Olefine können Isomerisierungen unterlaufen.

Die Isomerisierung verläuft nach einem Gleichgewichtsmechanismus über Metallhydridspezies, die durch Präaktivierung des Palladium(I)-Dimers **IC-1** entstehen (**A**) (Schema 20). Das Olefin koordiniert an **A**, wodurch der  $\pi$ -Komplex **B** entsteht. Insertion des Palladiumhydrids in die Doppelbindung führt zu Komplex **C** und anschließende  $\beta$ -

Hydrideliminierung liefert den  $\pi$ -Komplex **D** mit dem isomerisierten Olefin. Dieses dissoziiert und bildet die aktive Spezies **A** zurück.



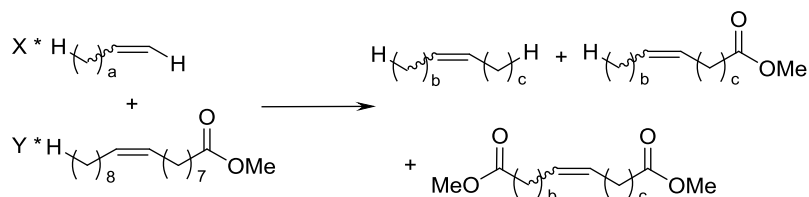
Schema 20. Palladiumkatalysierte Isomerisierung durch Hydridspezies. Die hervorgehobenen Olefine können in den Metathesemechanismus übergehen.

Durch den Gleichgewichtscharakter von Isomerisierung und Metathese können die Substrate an verschiedenen Stellen der Mechanismen zwischen den beiden Zyklen wechseln. Die Reaktionen verlaufen thermodynamisch neutral und besitzen nur eine gering ausgeprägte Selektivität für einzelne Produkte, beispielsweise  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Systeme. Im Mittel entstehen daher gleichmäßige Produktverteilungen mit statistisch verteilten Kettenlängen. Form und Lage dieser Verteilungen sind im Gleichgewicht ausschließlich abhängig von der Stöchiometrie und den Kettenlängen der eingesetzten olefinischen Substrate.

Ohlmann und Goßen zeigten jedoch experimentell, dass auch die Aktivität der einzelnen katalytischen Transformationen einen Einfluss auf die Produktverteilung haben kann.<sup>[121]</sup> Die Isomerisierung mit **IC-1** ist im Gegensatz zur Ruthenium-NHC-vermittelten Metathese stark temperaturabhängig. Experimentell konnte nachgewiesen werden, dass die Metathese noch bei 25 °C vollständig ins Gleichgewicht abläuft, während die Doppelbindungsmigration zum Erliegen kommt. Bei 40 °C werden schmale Verteilungen um die jeweiligen Metatheseprodukte gebildet, bei Erhöhung der Temperatur auf 70 °C entstehen breite, gleichmäßige Verteilungen.

Dies führte zur Vermutung, dass die erhaltenen Produktgemische noch nicht den endgültigen Gleichgewichtszustand der Reaktion darstellten. Anhand der mittleren Kettenlängen der Produktverteilungen der isomerisierenden Hexenolyse konnte diese Vermutung erhärtet werden.

Schema 21 zeigt die allgemeine Formel zur Bestimmung der mittleren Kettenlänge der jeweiligen Stoffklassen. Bei allen Berechnungen wurden die Methylestergruppen vernachlässigt, da sie nicht an der Reaktion teilnehmen.



Schema 21. Allgemeines Schema zur Berechnung der mittleren Kettenlängen (MCL) im arithmetischen Mittel.

$$\emptyset (b+c) = (Y*15 + X*a) / (X + Y)$$

$$\text{MCL (Olefine)} = \emptyset (b+c) + 2$$

$$\text{MCL (Monoester)} = \emptyset (b+c) + 3$$

$$\text{MCL (Diester)} = \emptyset (b+c) + 4$$

Die MCL der jeweiligen Produktfraktion wird durch Addition der beiden Kohlenstoffatome der olefinischen Bindung und je einem Kohlenstoffatom pro Carboxylatgruppe erhalten. In die Berechnung gehen keine katalytischen Aktivitäten ein, die Werte geben somit die erwarteten mittleren Kettenlängen im vollständigen Gleichgewicht wieder. Tabelle 5 zeigt den Vergleich der experimentell ermittelten mittleren Kettenlängen der Produktgemische ( $\eta_{\text{found}}$ ) mit den berechneten Werten für den Gleichgewichtszustand ( $\eta_{\text{equilibrium}}$ ).

Tabelle 5. Mittlere Kettenlängen im Experiment und im Gleichgewichtszustand

[1-Hexen] / [RME]	Mittlere Kettenlänge $\eta_{\text{equilibrium}} / \eta_{\text{found}}$		
	Olefine	Monoester	Diester
0.0	17.0 / <16.8 <sup>b</sup>	18.0 / 17.5	19.0 / 18.8
0.3	14.5 / <14.8 <sup>b</sup>	15.5 / 16.1	16.5 / 18.3
1.0	11.5 / <12.9 <sup>b</sup>	12.5 / 14.4	13.5 / 17.5
1.5	10.4 / <12.4 <sup>b</sup>	11.4 / 14.0	12.4 / 17.6

Der Vergleich zeigte, dass in keinem Fall die Gleichgewichtsverteilung erreicht wurde. Je größer der Anteil des 1-Hexens im Eduktgemisch, desto weiter waren die ermittelten mittleren Kettenlängen von den Gleichgewichtswerten entfernt. Dies deutet darauf hin, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen nur eine relativ geringe Zahl Isomerisierungs- und/oder Metatheseschritte abläuft.

Ein weiterer möglicher Grund für die beobachtete Abweichung ist der Austrag von gebildeten leichtflüchtigen Olefinen aus der Reaktionsmischung durch Verdampfen. Dies würde ebenfalls zu einer Vergrößerung der experimentell ermittelten mittleren Kettenlänge führen. Bei einer Reaktionstemperatur 13 °C unter der Siedetemperatur von 1-Hexen ist dies jedoch sehr unwahrscheinlich. Außerdem war die experimentell beobachtete mittlere Kettenlänge im Rahmen der Wiederholgenauigkeit unabhängig von der Größe des Reaktionsgefäßes. Daher erscheint ein signifikanter Einfluss der Verdampfung flüchtiger Reaktanden als unwahrscheinlich.

Zum genaueren Verständnis des Ablaufs der Tandemreaktion wurde ein Simulationskript entwickelt.

#### *Numerische Simulation der Produktverteilungen*

Die existierende Simulation in der Statistiksoftware R, die im Rahmen des vorangegangenen Projekts in Kooperation mit Stockis entwickelt wurde, war für die isomerisierende Kreuzmetathese von RME nicht geeignet.<sup>[191]</sup> Dieses Modell beschreibt ausschließlich die isomerisierende Metathese zweier unfunktionalisierter Olefine. Die Simulation beruhte dabei auf mehreren Annahmen:<sup>[121]</sup>

- Alle Reaktionsprodukte verbleiben in der Reaktionslösung.
- Alle Doppelbindungsisomere besitzen dieselbe thermodynamische Stabilität, was dazu führt, dass die Doppelbindung an jeder Position der Kohlenstoffkette mit derselben Wahrscheinlichkeit auftritt.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung ist deutlich größer, als die der Metathese. Zwischen den einzelnen Metatheseschritten stellt sich jeweils ein Isomerisierungsgleichgewicht ein, sodass die Position der Doppelbindung unabhängig von dem Entstehungsweg des jeweiligen Intermediats und unabhängig von vorangegangenen Metathesen ist.
- Die Geschwindigkeit der Metathese ist für jedes Doppelbindungsisomer identisch.

Der Algorithmus basiert auf einem Markov-Prozess erster Ordnung, d.h. einem stochastischen Prozess, dessen weiterer Verlauf nicht von der Vorgeschichte des aktuellen Zustands abhängig ist. Abbildung 18 zeigt den schematischen Ablauf dieser Simulation.

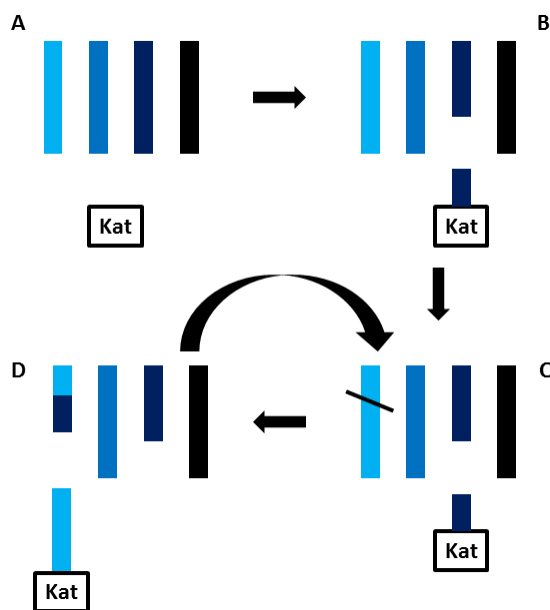


Abbildung 18. Schematische Darstellung von Aktivierung und Iteration in der eindimensionalen Simulation. Jeder Balken entspricht einem Olefin, die Länge spiegelt die Kettenlänge wider.

Zu Beginn wird ein Tupel definiert, das die Kettenlängen aller einzelnen Moleküle enthält, die für die Reaktion mit einem Katalysatormolekül zur Verfügung stehen (A). Im ersten Schritt der Reaktion wird ein beliebiges Molekül aus dem Tupel an einer beliebigen Stelle gespalten und eines der Bruchstücke auf den Metathesekatalysator übertragen, während der Rest in der Menge der zur Verfügung stehenden Moleküle verbleibt (B). Dadurch wird die Aktivierung des Katalysators simuliert. Der Molekülrest, der jetzt an den Katalysator gebunden ist, wird im folgenden Schritt mit einem zufällig langen Teil eines der Olefine des Tupels zu einem neuen Molekül gekuppelt. Der andere Teil des Olefins wird dabei wiederum auf den Katalysator übertragen (Zufälliger Schnitt in C, Austausch in D).

Dieser Schritt wird mit dem aktualisierten Tupel dann wiederholt, bis die gewünschte Zahl Iterationen erreicht ist. Zum Ausgleich von statistischen Fluktuationen wurde jede Simulation insgesamt 100-fach wiederholt.

Dieses alte Modell ist nicht in der Lage, die Reaktion funktionalisierter Olefine zu berechnen, da die Basis nur aus einem eindimensionalen Vektor besteht.

Die neue Simulation wurde unabhängig von dem existierenden Code in MathWorks *MATLAB R2014b* neu entwickelt (Kap. 7.2.5). Bei der Simulation der isomerisierenden Metathese eines Olefins mit einem ungesättigten Ester muss neben den Kettenlängen beider Reaktanden auch die Art der endständigen Gruppen erfasst werden. Ein unfunktionalisiertes Kettenende wurde dafür als A, eine Estergruppe als B definiert. Anstelle eines eindimensionalen Vektors wird jetzt eine Matrix benötigt, die neben der Kettenlänge auch die Art der Termini jedes verfügbaren Moleküls in der Reaktion enthält, also AA für Olefine, AB für Mono- und BB für Diester. Die Erfassung von Kettenlänge und Typ jedes Moleküls ermöglicht eine beliebige Reaktion zwischen Olefinen, Mono- und Diestern.

Das eindimensionale Modell erlaubte nur eine Simulation abhängig von einer bestimmten Zahl Metatheseschritte, die Isomerisierung wurde mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit stark vereinfacht. Unser Ziel war es dagegen, die Wechselwirkung zwischen Isomerisierung und Metathese besser zu verstehen und zu simulieren. Um dies zu erreichen, musste die Isomerisierung explizit als Parameter in die Simulation aufgenommen werden. Die Matrix mit den beteiligten Molekülen wurde deshalb um die Position der Doppelbindung jedes Moleküls erweitert. Dies erlaubt, die Anzahl Isomerisierungen pro Metatheseschritt genau festzulegen. Dadurch kann die Auswirkung beider Teilreaktionen auf die Produktverteilung getrennt bestimmt und somit die weitere Reaktionsentwicklung besser abgestimmt werden.

In der mehrdimensionalen Simulation wird die Matrix mit Kettenlänge, Typ und Position der Doppelbindung einer definierten Zahl Moleküle initialisiert. Anschließend wird für ein zufälliges Molekül aus der Matrix die Doppelbindung um eine Position in eine zufällige Richtung verschoben. Die Wahrscheinlichkeit, mit der diese Isomerisierung eintritt, kann frei gewählt werden. Dadurch ist es möglich, eine bestimmte Anzahl Isomerisierungsschritte pro ablaufendem Metatheseschritt festzulegen. Soll beispielsweise die Aktivität des Isomerisierungskatalysators nur halb so groß sein, wie die des Metathesekatalysators, werden für jeden Metatheseschritt nur 0.5 Isomerisierungsschritte simuliert. Die Wahrscheinlichkeit, dass in einer Iteration eine Isomerisierung erfolgt, liegt also bei 50 %. Nach der Isomerisierung erfolgt die Metathese zweier zufällig ausgewählter Moleküle in der Matrix. Diese beiden Schritte werden dann wiederholt. Wie auch bei der eindimensionalen Simulation wird jede Berechnung 100-fach durchgeführt, um statistische Schwankungen auszuschließen. Ein Beispiel für die Parametrisierung wird im folgenden Unterkapitel erläutert.

Die verbleibende Einschränkung der entwickelten Simulation besteht darin, dass die beiden Katalysatorspezies der modellierten Tandemreaktion vereinfacht als ein einziges



katalytisch aktives Zentrum behandelt werden, das abwechselnd die Isomerisierung und die Metathese vermittelt. Dadurch können unterschiedliche Katalysatorbeladungen nicht direkt in der Simulation berücksichtigt werden.

### *Korrelation mit den experimentellen Verteilungen der Hexenolyse*

Zur Simulation der isomerisierenden Hexenolyse wurde das Skript entsprechend der experimentellen Bedingungen parametrisiert. Die Simulation wurde vereinfachend für Methyloleat durchgeführt, den Hauptbestandteil von RME. Als Basis wurde eine Matrix mit 1000 Molekülen AA und 1000 Molekülen AB mit entsprechenden Kettenlängen verwendet. Auf einen Katalysator kamen also 2000 Moleküle, was der experimentellen Katalysatorbeladung von  $1:2000 = 0.05 \text{ mol\%}$  entspricht. Mit dieser Basis wurden Verteilungen mit unterschiedlichen TONs für Metathese und Isomerisierung simuliert und an die gemessenen Kurven angefitet.

In der Simulation wurden die TON der Metathese und die Anzahl Isomerisierungsschritte pro Metatheseschritt vorgegeben. Zum besseren Vergleich wird hier anstelle dieser Programmparameter die jeweilige TON von Isomerisierung (TON I) und Metathese (TON M) angegeben. Division durch die Anzahl der Moleküle in der Basis liefert die Anzahl Isomerisierungs- bzw. Metatheseschritte pro Molekül.

Die experimentellen Produktfraktionen von Olefinen (blau), Mono- (rot) und Diestern (grün) wurden einzeln als Histogramme nach den Kettenlängen der Komponenten aufgetragen (Abbildung 19).

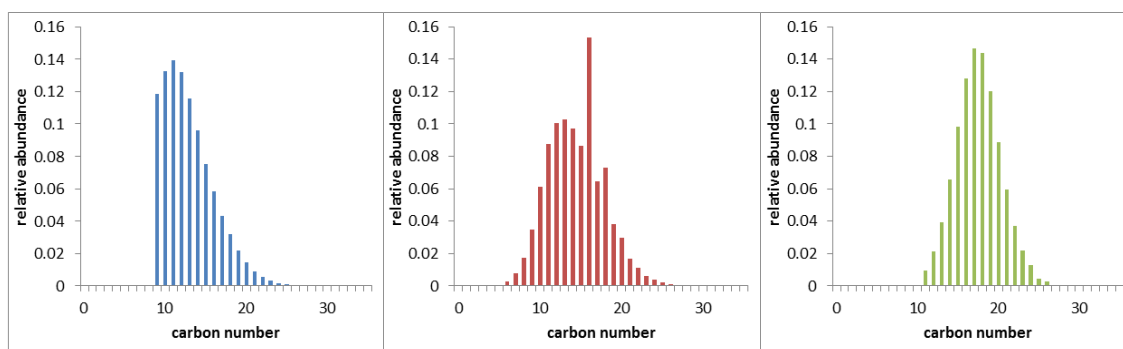


Abbildung 19. Experimentelle Produktverteilungen der isom. Hexenolyse von RME.

Diese Histogramme wurden mit den normierten simulierten Verteilungen überlagert (schwarze durchgezogene Kurven). Da kurzkettige Olefine  $<C_8$  mit niedrigen Siedepunkten experimentell nicht detektiert werden konnten, aber in den simulierten Verteilungen enthalten

waren, waren die experimentellen normierten Integrale zu niedrig. Die simulierten Kurven wurden daher mit einem Faktor entsprechend skaliert (schwarze gestrichelte Kurven).

Abbildung 20 zeigt die Simulation der isomerisierenden Hexenolyse von RME für den Fall gleicher Aktivitäten von Isomerisierungs- und Metathesekatalysator.

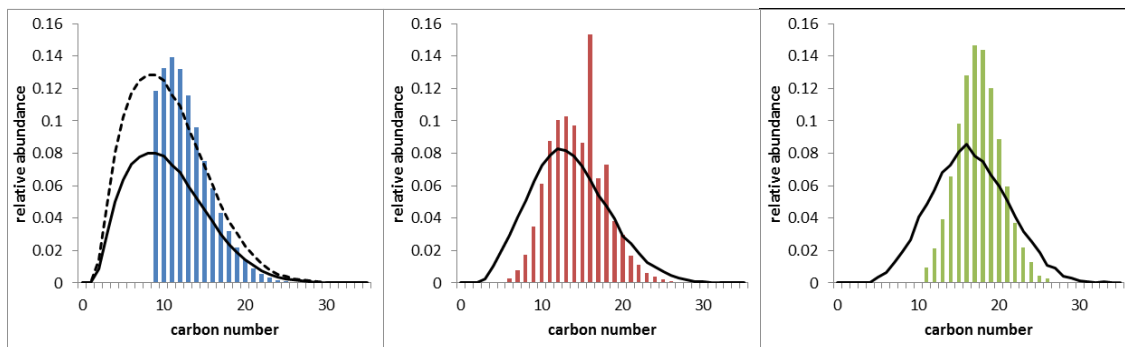


Abbildung 20. Simulierte Verteilungen mit TON M = 30000 und TON I = 30000.

Bei jeweils 30000 Umsätzen, bzw. 15 Isomerisierungen und Metathesen je Molekül werden homogene Verteilungen gebildet, die jedoch durch die Isomerisierung stark verbreitert sind. Bei halber TON für die Isomerisierung und gleichbleibender Aktivität der Metathese werden die Kurven deutlich schmaler und nähern sich den experimentellen Werten an (Abbildung 21).

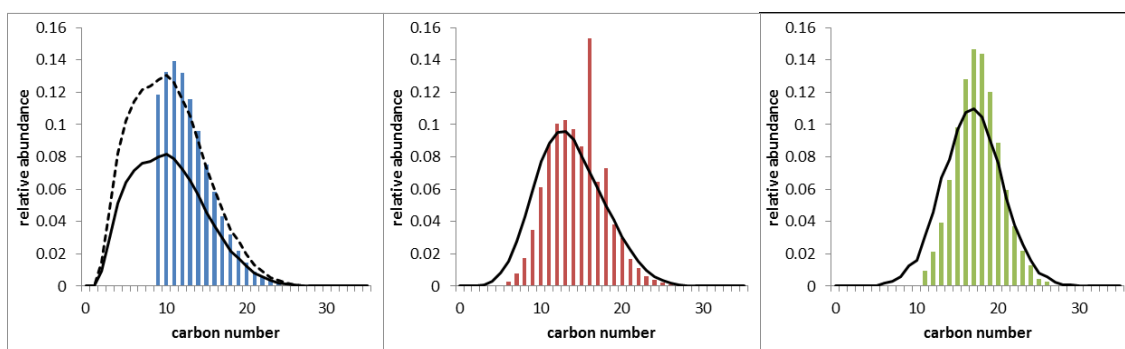


Abbildung 21. Simulierte Verteilungen mit TON M = 30000 und TON I = 15000.

Die beste Übereinstimmung konnte durch eine noch geringere TON der Isomerisierung von 7500 erreicht werden (Abbildung 22). Die simulierten Kurven der Monoester und insbesondere der Olefine weisen dabei einen geringfügig ungleichmäßigen Verlauf mit Schultern auf und liegen eindeutig nicht im Gleichgewicht.

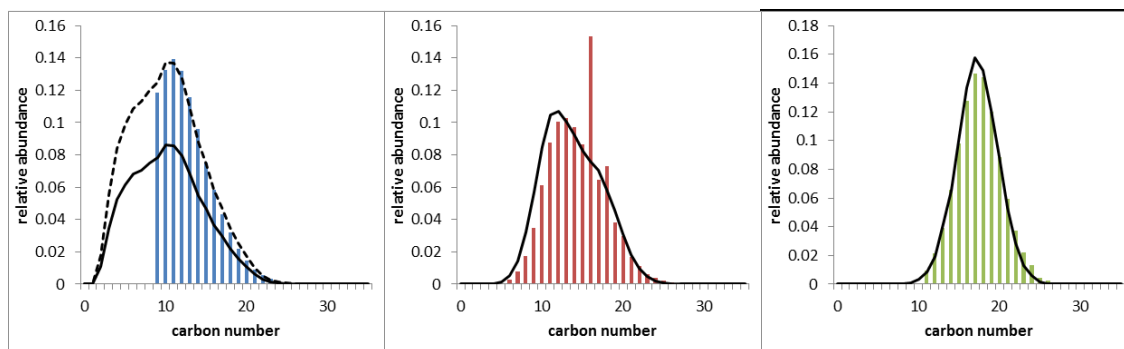


Abbildung 22. Simulierte Verteilungen mit TON M = 30000 und TON I = 7500.

Die TONs der optimalen Simulation entsprechen 15 Metatheseschritten und nur durchschnittlich 3.75 Isomerisierungsschritten pro Molekül. Die Isomerisierung verläuft also mit etwa einem Viertel der Geschwindigkeit der Metathese. Das zeigt, dass die Grundannahme der eindimensionalen Simulation, bei der die Isomerisierung erheblich schneller als die Metathese modelliert wurde, zumindest für die Reaktion unterschiedlicher Substanzklassen nicht gültig ist.

Die herausstechenden Balken der experimentellen Verteilungen der Monoester resultieren aus gesättigtem Methylstearat ( $C_{16}$ ) und –palmitat ( $C_{18}$ ). Diese sind im Startmaterial RME enthalten und können an der isomerisierenden Metathese nicht teilnehmen.

#### *Verteilung der Kettenlängen im Produktgemisch*

Zusätzlich zu der Form der simulierten Produktverteilungen wurden die simulierten mittleren Kettenlängen (MCL) mit den experimentellen Daten verglichen. Ziel dieser Untersuchungen war die Überprüfung der Genauigkeit der Simulation.

In Tabelle 6 sind jeweils drei mittlere Kettenlängen für jede Produktfraktion und jedes 1-Hexen/RME-Verhältnis angegeben. Die endständigen Methylgruppen der Ester werden nicht zur Kettenlänge gezählt.

- $\eta_{\text{equilibrium}}$ : Theoretische Werte im Gleichgewicht aus Tabelle 5, berechnet aus der Zusammensetzung des Startmaterials.
- $\eta_{\text{fitted curve}}$ : Für jedes 1-Hexen/RME-Verhältnis wurde eine Produktverteilung simuliert und für jede enthaltene Produktfraktion das gewichtete arithmetische Mittel der Kettenlängen berechnet.
- $\eta_{\text{found}}$ : Werte der experimentellen Produktverteilungen aus Tabelle 3.

Tabelle 6. Vergleich der mittleren Kettenlängen aus Experiment, Simulation und Gleichgewicht.

[1-Hexen] / [RME]	Mittlere Kettenlängen $\eta_{\text{equilibrium}} / \eta_{\text{fitted curve}}^a / \eta_{\text{found}}$		
	Olefine	Monoester	Diester
0.0	17.0 / 18.0 / <16.8 <sup>b</sup>	18.0 / 18.0 / 17.5	19.0 / 18.0 / 18.8
0.3	14.5 / 13.8 / <14.8 <sup>b</sup>	15.5 / 15.7 / 16.1	16.5 / 17.7 / 18.3
1.0	11.5 / 10.3 / <12.9 <sup>b</sup>	12.5 / 13.8 / 14.4	13.5 / 17.3 / 17.5
1.5	10.4 / 9.2 / <12.4 <sup>b</sup>	11.4 / 13.1 / 14.0	12.4 / 17.1 / 17.6

a) Simulierte Werte für eine Basis von 2000 olefinischen Molekülen pro Katalysator nach 30000 Metathese- und 7500 Isomerisierungsschritten.

Der Vergleich von  $\eta_{\text{found}}$  und  $\eta_{\text{equilibrium}}$  deutet darauf hin, dass die Reaktionen nicht den Gleichgewichtszustand erreichten. Die Simulation der isomerisierenden Hexenolyse mit sehr hohen Werten, also 150 Isomerisierungs- und Metatheseschritten pro Molekül, lieferte mittlere Kettenlängen, die den berechneten Werten  $\eta_{\text{equilibrium}}$  entsprachen. Dadurch konnte belegt werden, dass 150 Isomerisierungs- und Metatheseschritte pro Molekül ausreichend sind, damit die isomerisierende Metathese den Gleichgewichtszustand erreicht.

Die Abweichungen der Werte  $\eta_{\text{fitted curve}}$  und  $\eta_{\text{found}}$  beruht auf der Genauigkeit der Kurvenanpassung und den experimentellen Parametern, die nicht in die Simulation einfließen:

- Teilweise Verdampfung von flüchtigen kurzkettigen Olefinen führt zu erhöhten MCLs aller Produktfraktionen.
- Bildung von 1,4-Cyclohexadien aus enthaltenen mehrfach ungesättigten Fettsäureestern, dieses ist stabil und wird somit dem Gleichgewicht entzogen.<sup>[192]</sup>
- Unterschiedliche Stabilitäten und Reaktionsgeschwindigkeiten der Substrate in Abhängigkeit von der Position der Doppelbindung werden nicht berücksichtigt.
- RME enthält gesättigtes Methylstearat und -palmitat, die nicht an der Reaktion teilnehmen können und die mittlere Kettenlänge der Monoesterfraktion erhöhen.

Trotz dieser Einschränkungen weichen die mittleren Kettenlängen der simulierten Kurve um maximal 0.9 von den experimentellen Werten ab. Ausgenommen davon ist die Olefinfraktion, deren MCL sich experimentell nicht genau bestimmen ließ. Die Abweichung der simulierten Werte von den experimentell beobachteten beträgt damit höchstens ca. 6 %.

Der neue Simulationsalgorithmus sollte anschließend für die zielgerichtete Entwicklung der isomerisierenden Ethenolyse verwendet werden. Durch Einsatz von Ethen anstelle von 1-Hexen sollten Produktgemische mit noch weiter erniedrigtem Siedebereich erhalten werden, die dann die Anforderungen der Norm EN 590 erfüllen sollten.

### 4.3.5 Entwicklung der isomerisierenden Ethenolyse von RME

#### 4.3.5.1 Numerische Vorhersage der Reaktionsparameter

Die Simulation sollte bei der Entwicklung der isomerisierenden Ethenolyse die Verknüpfung zwischen den makroskopischen Eigenschaften der Produkte und den katalytischen Parametern darstellen. Im Gegensatz zum vorherigen Kapitel diente die Simulation hierbei nicht in erster Linie zur Untersuchung der erhaltenen Produktgemische. In diesem Teilprojekt sollte stattdessen die Vorgehensweise umgekehrt werden und aus einer vorgegebenen Form der Produktverteilung die zur Herstellung benötigten Parameter abgeleitet werden. Zunächst sollte bestimmt werden, wie sich die Aktivitäten von Isomerisierung und Metathese einzeln auf die Produkte auswirken. Basierend auf diesen Grundlagen sollte dann die eigentliche Eingrenzung der Reaktionsparameter erfolgen.

#### *Auswirkung der Katalysatoraktivitäten auf die Produktverteilungen*

Die Teilreaktionen Isomerisierung und Metathese beeinflussen die endgültige Produktverteilung auf unterschiedliche Weise. Um homogene Verteilungen zu erhalten, muss zumindest ein Minimum an Metatheseschritten ablaufen. Bei der simulierten isomerisierten Ethenolyse liegt dieses Minimum bei ca. 8 Metatheseschritten pro Molekül. Unterhalb dieser Grenze werden die Startmaterialien, hier  $C_2$  und  $C_{18}$ , nicht vollständig abgebaut und stechen aus den Verteilungen hervor. Eine Steigerung der TON der Metathese bei konstanter TON der Isomerisierung ergibt keine Veränderung der simulierten Verteilungen, da sich dann ein Metathese Gleichgewicht einstellt. Weitaus kritischer wirkt sich dagegen die Isomerisierung aus. Abbildung 23 verdeutlicht dies mit Simulationen für den Extremfall einer unvollständigen Metathese und unterschiedlicher Anzahl Isomerisierungsschritten.

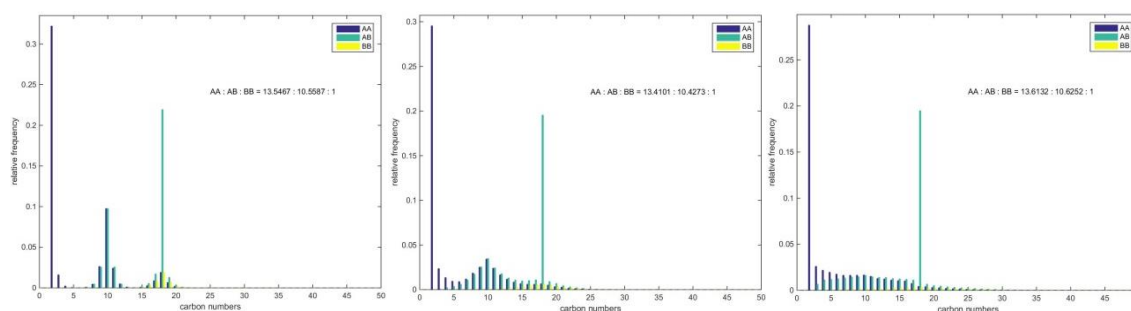


Abbildung 23. Simulierte Produktverteilungen mit 1, 10 und 100 (von links nach rechts) Isomerisierungsschritten und je einem Metatheseschritt pro Molekül. Auftragung aller Produktklassen gemeinsam nach Länge der Kohlenstoffketten.

Bei durchschnittlich einem Metatheseschritt pro Molekül bilden sich mit steigender Zahl Isomerisierungsschritte um die Kreuzmetatheseprodukte breite Verteilungen. Grund dafür ist die große Anzahl Isomere, die noch vor dem Metatheseschritt gebildet wird. Experimentell konnte eine solche Verbreiterung der Verteilungen bei höherer Reaktionstemperatur und einer höheren Beladung des Isomerisierungskatalysators beobachtet werden.

Anhand der Simulation konnte das Verhalten der Fraktion der Diester, die maßgeblich für das Siedeverhalten bei hohen Temperaturen verantwortlich ist, modelliert werden. Bei einer höheren TON der Isomerisierung sinkt zwar die MCL dieser Fraktion, jedoch erfolgt dadurch auch eine Verbreiterung der Verteilungen. Die Kurven gehen dann von der Form einer Normalverteilung zu einer Boltzmann-ähnlichen Verteilung über, wobei der Anteil Moleküle mit Kettenlängen  $>C_{25}$  deutlich ansteigt (Abbildung 24).

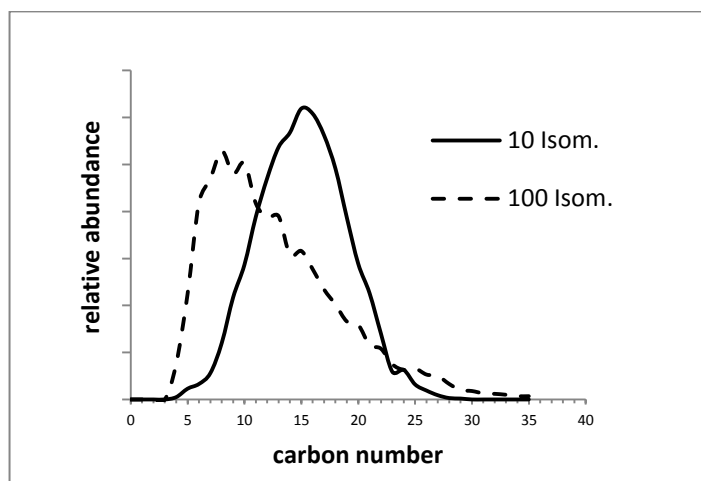


Abbildung 24. Simulierte Diesterfraktion bei je 10 Metathese- und 10 bzw. 100 Isomerisierungsschritten.

Der erhöhte Anteil dieser hochsiedenden Moleküle führt zu einem unvorteilhaften Siedeverhalten des Produktes gegen Ende der Destillation und muss vermieden werden. Aus diesem Grund mussten die Reaktionsbedingungen der isomerisierenden Ethenolyse so gewählt werden, dass insbesondere die Isomerisierung in einem genau kontrollierten Bereich verläuft.

#### *Auswirkung der Katalysatoraktivitäten auf die Siedepunktkurven*

Um zu ermitteln, wie sich Änderungen der Reaktionsparameter nicht nur auf die Produktverteilungen, sondern auch auf die Siedepunktkurve auswirken, musste eine entsprechende Berechnung entwickelt werden. Zur Berechnung von Siedepunktkurven aus

simulierten Produktverteilungen existieren prinzipiell zwei Wege, die in Abbildung 25 schematisch dargestellt sind (vgl. auch Kap. 4.3.1).

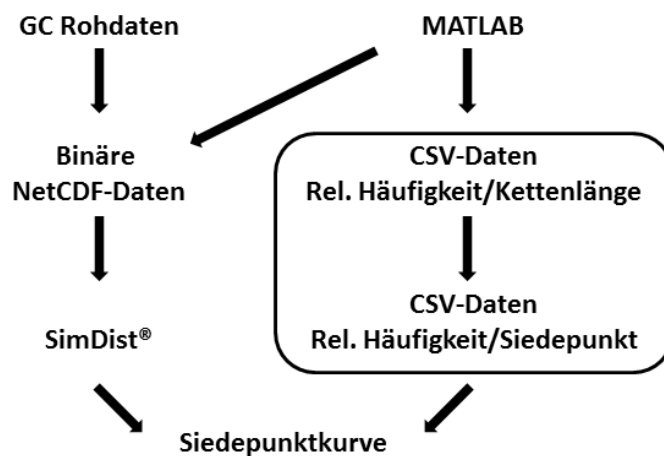


Abbildung 25. Wege zur Berechnung von Siedepunktkurven aus Messwerten oder der MATLAB-Simulation. Der eingerahmte Bereich beinhaltet die Umrechnungen in Anlehnung an ASTM D2887.<sup>[177]</sup>

Für beide möglichen Wege wurde eine Vorgehensweise entwickelt. Bei der klassischen Berechnung von Siedepunktkurven wurden *Agilent* GC-Rohdaten verwendet, die in das NetCDF-Datenformat (*Network Common Data Form*) konvertiert werden mussten. Aus diesen NetCDF-Daten wurden dann mit SimDist die Siedepunktkurven berechnet. Die erste Möglichkeit bestand folglich darin, diesen Prozess zu adaptieren, d.h. die NetCDF-Daten nicht aus GC-Rohdaten, sondern aus einer simulierten Verteilung zu berechnen. Die MATLAB-Simulation liefert Verteilungen, die nach den Kettenlängen der Moleküle sortiert sind. Diese wurden anschließend in eine Auftragung nach den Retentionszeiten umgerechnet, analog einem Gaschromatogramm. Das berechnete Gaschromatogramm wurde anschließend in das NetCDF-Format umgewandelt und daraus mit SimDist die Siedepunktkurven berechnet (linker Pfad in Abbildung 25).

Diese Methode wurde jedoch nicht über das Demonstrationsstadium hinaus entwickelt, da der Arbeitsaufwand zu hoch war. Das NetCDF-Datenformat liegt in binärer Form vor und muss aufwändig manuell codiert und decodiert werden, wobei pro Datensatz ca. 30000 Messwerte behandelt werden müssen. Eine Kompatibilität mit SimDist ist außerdem nur gewährleistet, wenn die manuell zu erstellende Kopfzeile der jeweiligen Datei mit den Datenpunkten übereinstimmen.

Die zweite Methode, die letztendlich verwendet wurde, vermeidet diese Probleme durch Verzicht auf das NetCDF-Format und SimDist. Dafür wurden die simulierten Verteilungen aus MATLAB von der ursprünglichen Auftragung nach Kettenlängen in eine Auftragung

nach Retentionszeiten umgerechnet. In Anlehnung an die industrielle Norm zur Berechnung simulierter Siedepunktkurven,<sup>[177]</sup> auf der auch SimDist basiert, wurde ein Skript entworfen. Jeder Retentionszeit wurde zuerst ein Siedepunkt zugewiesen. Anschließend wurde die relative Häufigkeit der simulierten Produkte bei der jeweiligen Retentionszeit aufgetragen. Aus diesem theoretischen Chromatogramm wurde dann die Siedepunktkurve berechnet. Dies erlaubte, einen direkten Zusammenhang zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten von Isomerisierung und Metathese und dem Destillationsverhalten des Produktes aufzustellen.

Diese Berechnungen besitzen noch zwei intrinsische Einschränkungen. Einerseits werden von der Simulation keine *E/Z*-Isomerengemische modelliert, die in experimentellen Verteilungen auftreten und eine Vielzahl zusätzlicher Substanzen mit unterschiedlichem Siedepunkt beinhalten. Die Berechnung der Siedepunktkurven basiert daher formal auf einem hydrierten Produktgemisch und nicht auf dem Rohmaterial. Es konnte jedoch experimentell am Beispiel der isomerisierenden Hexenolyse gezeigt werden, dass diese Abweichung vernachlässigt werden kann. Die mit SimDist berechneten Siedepunktkurven von hydrierten und rohen Reaktionsmischungen waren im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Die zweite Einschränkung liegt darin, dass die theoretischen Chromatogramme für jede Substanz nur einen eindimensionalen *y*-Wert bzw. eine Intensität enthalten, reale Chromatogramme dagegen eine zweidimensionale Fläche. Aus diesem Grund wurde die entwickelte Berechnungsmethode mittels experimenteller Daten und SimDist-Siedepunktkurven kalibriert.

#### *Festlegung der Zielparameter für die isomerisierenden Ethenolyse*

Mit diesen neuen Möglichkeiten zur Berechnung wurde anschließend die isomerisierende Ethenolyse von RME untersucht. Mit den Berechnungen sollten die Eigenschaften von Produkt und Katalysatorsystem definiert werden, die notwendig waren, um ein optimales Siedeverhalten des Produktgemischs zu erzielen.

Zunächst wurden die Auswirkungen unterschiedlicher Mengen Ethen im Reaktionsgemisch auf die Produktverteilung simuliert (Abbildung 26). Dabei ist zu beachten, dass die Farben Blau, Grün und Rot in diesem Fall ausnahmsweise nicht für die drei Produktklassen stehen, sondern jeweils eine einzelne Simulation und die daraus resultierende Siedepunktkurve wiedergeben. Die Produktklassen sind hier durch unterschiedliche Strichtypen gekennzeichnet. Die TONs von Isomerisierung und Metathese wurden auf einen



ausreichend hohen Wert (vgl. S. 72) gesetzt, um den Gleichgewichtszustand der Reaktion zu simulieren.

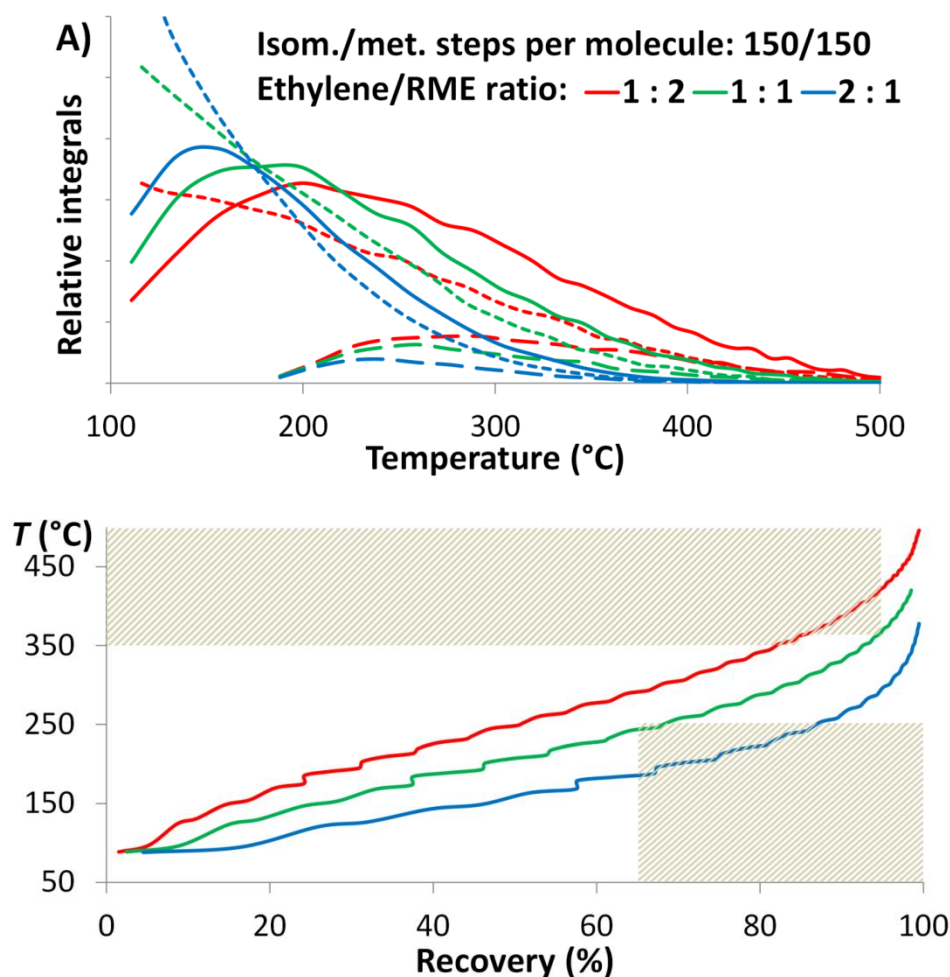


Abbildung 26. Oben: Simulierte Gleichgewichtsverteilungen von Olefinen ( $\cdots$ ), Mono- (—) und Diestern (---) bei unterschiedlichen Ethen/RME-Verhältnissen. Die Kurven sind auf einer Temperaturachse nach den Siedepunkten der zugrundeliegenden Einzelkomponenten aufgetragen. Unten: Daraus berechnete Siedepunktkurven der Produktgemische mit verschiedenen Ethen/RME-Verhältnissen im Gleichgewicht.

Wie erwartet verschieben sich die Produktverteilungen mit steigendem Ethenanteil zu niedrigeren Kettenlängen. Die entsprechenden Siedepunktkurven weisen deutliche Abweichungen von bis zu 70 °C voneinander auf, liegen jedoch alle außerhalb der Spezifikationen. Bei einem Überschuss Ethen (blaue Kurve) entstehen zu viele niedrig siedende Produkte, was zu einer zu langsam ansteigenden Siedepunktkurve führt. Die Anforderung, bei 250 °C höchstens 65 % Destillat aufgefangen zu haben, kann dadurch nicht erfüllt werden. Bei einem Unterschuss Ethen (rote Kurve) bewirkt der zu große Anteil Hochsieder ein Überschreiten der Grenzwerte bei hohen Temperaturen. Die Kurven für ein Ethen/RME-Verhältnis von 1 liegen dem angepeilten Bereich am nächsten, allerdings werden in der Simulation noch beide Grenzwerte geringfügig überschritten.

Anschließend wurde untersucht, wie sich das Siedeverhalten bei idealem Ethen/RME-Verhältnis von 1 weiter optimieren lässt. Zu diesem Zweck wurde die Anzahl Metatheseschritte von 150 (Gleichgewichtszustand) auf 15 pro Molekül reduziert. Dies entspricht dem Wert, der bei der unvollständigen Gleichgewichtseinstellung der isomerisierenden Hexenolyse ermittelt wurde und daher als realistische Grundlage angesehen werden kann. Berechnungen zeigten, dass mindestens 7 Metatheseschritte benötigt wurden, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Für die Anzahl der Isomerisierungsschritte wurden mehrere Fälle simuliert; Abbildung 27 zeigt die Extreme einer unvollständigen Umsetzung (1.5/15), einer homogenen Verteilung außerhalb des Gleichgewichts (15/15) und den näherungsweise Gleichgewichtszustand (150/15).

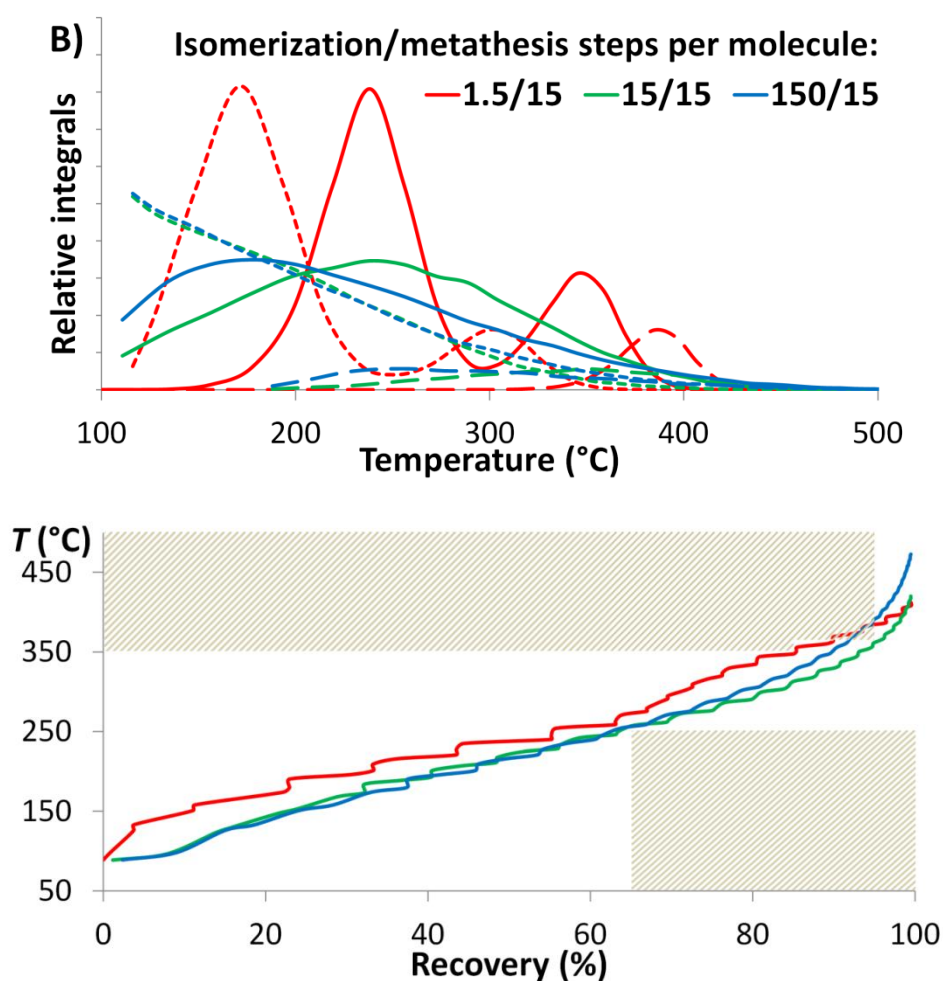


Abbildung 27. Oben: Simulierte Gleichgewichtsverteilungen von Olefinen (····), Mono- (—) und Diestern (— —) bei einem Ethen/RME-Verhältnis von 1:1 und unterschiedlicher Anzahl Isomerisierungsschritte pro Molekül. Die Kurven sind auf einer Temperaturachse nach den Siedepunkten der zugrundeliegenden Einzelkomponenten aufgetragen. Unten: Daraus berechnete Siedepunktkurven der Produktgemische.

Bei weniger als 10 Isomerisierungsschritten pro Molekül entstehen inhomogene Verteilungen um die Kreuzmetatheseprodukte (rote Kurven). Erst bei einer Erhöhung bilden

sich gleichmäßige Verteilungen, die sich mit weiter zunehmender Anzahl Isomerisierungsschritten deutlich verbreitern. Die Siedepunktkurven folgen dieser Entwicklung. Bei 1.5 Isomerisierungsschritten weist die Siedepunktkurve einen deutlichen Knick in dem Bereich zwischen den Maxima der entsprechenden Verteilung auf (rote Kurve). Bei 150 Schritten sind durch Verbreiterung der Verteilung wiederum zu viele Hochsieder enthalten (blaue Kurve). Der optimale Siedeverlauf wird mit 15 Isomerisierungs- und 15 Metatheseschritten erhalten (grüne Kurve).

Genauere Berechnungen zeigten, dass ein Produkt mit dem angestrebten Siedeverhalten voraussichtlich nur bei Erfüllung folgender Parameter erhalten werden kann:

- Ethen/RME-Verhältnis von ca. 0.7 bis 1.3.
- Mindestens 7 Metatheseschritte pro Molekül.
- Etwa 10 bis 30 Isomerisierungsschritte pro Molekül.

Die vorhergesagten mittleren Kettenlängen für den in Abbildung 27 beschriebenen Idealfall liegen bei 8.6 für die Olefine, 11.4 für die Monoester und 14.4 für die Diester. Der Mittelwert daraus beträgt 11.5. Bei der isomerisierenden Hexenolyse mit 1 eq. 1-Hexen lag dieser Mittelwert noch bei 15.0. Dieser relativ schnell zu bestimmende Wert der durchschnittlichen mittleren Kettenlängen (im Folgenden av. MCL genannt) eines Produktgemischs wurde in der Reaktionsoptimierung als weiteres Zielkriterium verwendet:

- MCL 8.6 (Olefine), 11.4 (Monoester) und 14.4 (Diester), bzw. av. MCL  $\approx$  11.5.

Die angestrebte Veränderung der Siedepunktkurven zwischen der isomerisierenden Hexenolyse und der isomerisierenden Ethenolyse war so gering, dass die mit SimDist aus GCs simulierten Siedepunktkurven keine Aussagekraft mehr besaßen. Insbesondere im kritischen Bereich der letzten 10 % Destillat konnten die extrapolierten Kurven von SimDist bei derart geringen Änderungen keine Informationen liefern. Anstatt nur eine qualitative Betrachtung der so berechneten Siedepunktkurven durchzuführen, wurde daher in der folgenden Reaktionsoptimierung jede Produktmischung hydriert und quantitativ ausgewertet.

#### 4.3.5.2 Isomerisierende Metathese mit vorgelagerter Ethenolyse

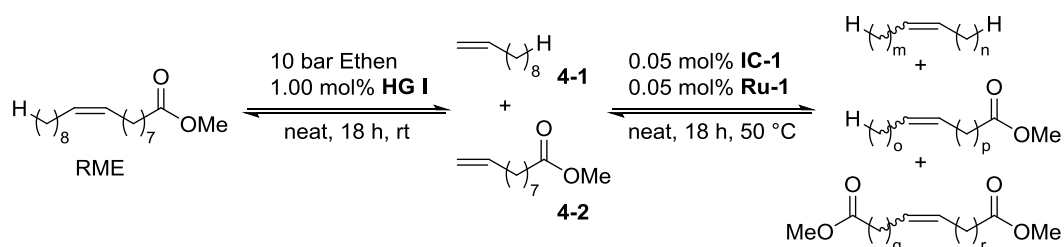
Eine Herausforderung des Einsatzes von Ethen ist dessen Dosierung in der Reaktion. Die Verteilung der Produkte der isomerisierenden Metathese ist in hohem Maße abhängig von der Aufnahme von Ethen in die Reaktionslösung. Des Weiteren stellt Ethen für gängige Metathese- und Isomerisierungskatalysatoren ein anspruchsvolles Substrat mit

dementsprechend geringer Kompatibilität dar. Ruthenium-Metathesekatalysatoren bilden durch Aufnahme von Methylidenresten reaktive Spezies, die sich durch Abbaureaktionen zersetzen können. Die Halbwertszeit eines Grubbs-I-Methyliden-Komplexes beträgt beispielsweise bei 55 °C nur 40 min, im Gegensatz zu 8 d des originalen Grubbs-I-Katalysators **G I**.<sup>[193]</sup>

Aus diesen Gründen wurden alle bekannten isomerisierenden Ethenolysen in Lösungsmitteln wie Hexan oder THF und mit hohen Katalysatorbeladungen durchgeführt (vgl. Kap. 4.1.5.3).<sup>[122,171]</sup>

Um trotz dieser Probleme untersuchen zu können, wie sich die Verwendung von Ethen auf das Siedeverhalten der Produkte auswirkt, sollte das benötigte C<sub>2</sub>-Äquivalent zunächst durch vorgelagerte nicht-isomerisierende Ethenolyse in das Produkt eingeführt werden.

Die lösungsmittelfreie nicht-isomerisierende Ethenolyse von Methyloleat ist ein bekannter Prozess, der mit kommerziell erhältlichen Grubbs-Katalysatoren durchgeführt werden kann.<sup>[194,195]</sup> Dadurch kann ein Ethen/RME-Verhältnis von näherungsweise 1 erzielt werden, was den Vergleich mit den Ergebnissen der isomerisierenden Hexenolyse und der Simulation erleichtert.



Schema 22. Isomerisierende Metathese mit vorgelagerter Ethenolyse.

RME wurde bei einem Druck von 10 bar einer Ethenolyse unterworfen (Schema 22). Dabei entstand ein Gemisch aus 1-Decen (**4-1**) / Methyldec-9-enoat (**4-2**) und Methyloleat / Dimethyloctadec-9-endionat im Verhältnis von 83:10, zusammen mit ca. 5 % Nebenprodukten und gesättigten Komponenten des RME. Mit dieser Mischung wurde anschließend die isomerisierende Metathese mit dem Katalysatorsystem der isomerisierenden Hexenolyse durchgeführt. Die entstandene Produktmischung war homogen und deutlich zu kürzeren Kettenlängen verschoben.

Zur atmosphärischen Siedeanalytik wurden 100 mL der Probe hergestellt und in Rostock vermessen. Die Siedepunktkurve ist in Abbildung 28 dargestellt.

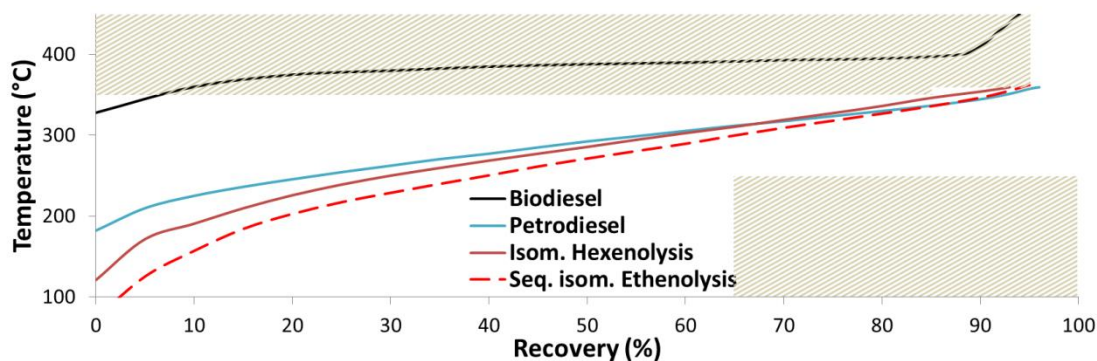


Abbildung 28. Durch Destillation gemessene Siedepunktkurve des Produkts der isomerisierenden Metathese von RME mit vorgelagerter Ethenolyse. Isomerisierende Hexenolysis und Referenzkurven zum Vergleich.

Das Produkt aus der sequenziellen isomerisierenden Ethenolyse weist einen gleichmäßigen Anstieg der Siedepunktkurve über einen breiten Temperaturbereich auf. Die Kurve erfüllt die ersten beiden Spezifikationen für Kraftstoffe bei 250 °C und 350 °C. Allerdings wurden 95 % Destillat erst bei 362.4 °C aufgefangen, wodurch der Grenzwert um 2.4 °C überschritten wurde. Eine Überprüfung der Vorgaben zur atmosphärischen Destillation in EN ISO 3405<sup>[173]</sup> ergab, dass diese Überschreitung noch knapp innerhalb der maximalen extrapolierten Fehlertoleranz lag. Dennoch wurde dieses Ergebnis nur als Grundlage für die einstufige isomerisierende Ethenolyse verwendet. Ein einstufiges Verfahren vermeidet die aufwändige Reinigung des Produktgemischs der vorgelagerten Ethenolyse und dadurch auftretenden Produktverlust. Außerdem sollten in einer isomerisierenden Ethenolyse noch größere Mengen Ethen in das Produkt aufgenommen werden, da die Rückreaktion zweier terminaler Olefine unter Freisetzung von Ethen durch die stattfindende Isomerisierung unterbunden werden würde.

#### *Simulation der Produktverteilungen*

Die durch sequenzielle isomerisierende Ethenolyse erhaltenen Produktverteilungen wurden wie in Kap. 4.3.4 beschrieben einzeln nach der Länge der Kohlenstoffkette aufgetragen. Die Simulation wurde für eine isomerisierende Metathese von Methyloleat und Ethen parametrisiert. Das stöchiometrische Verhältnis beider Reaktanden wurde als 1:0.83 angenommen, da die vorgelagerte Ethenolyse nur eine Ausbeute von 83 % lieferte. Die simulierten Verteilungen wurden anschließend mit den experimentellen Verteilungen verglichen (Abbildung 29).

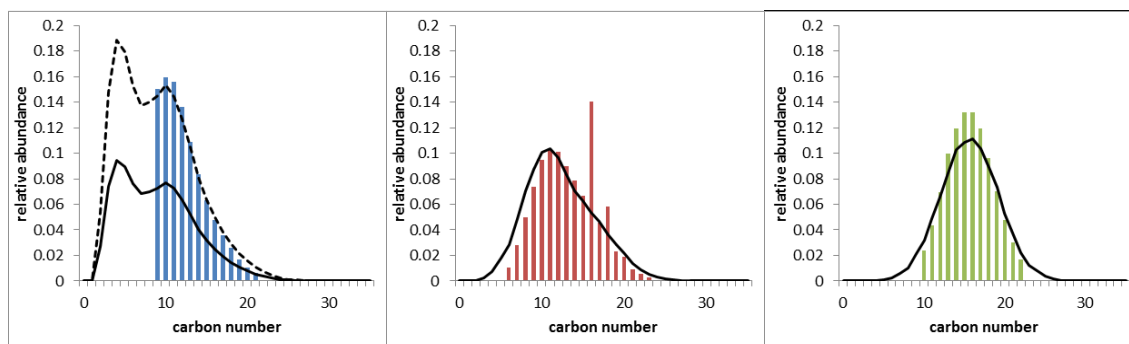


Abbildung 29. Experimentelle (Balken) und simulierte (Linien) Verteilungen mit TON M = 30000 und TON I = 15000.

Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergab sich für eine TON der Metathese von 30000 und eine TON der Isomerisierung von 15000. Dies entspricht bei einer Katalysatorbeladung von 0.05 mol% durchschnittlich 15 Metatheseschritten und 7.5 Isomerisierungsschritten pro Molekül. Mit Ausnahme der Isomerisierung lagen diese Werte im Zielbereich. Im Vergleich zur isomerisierenden Hexenolyse verläuft die Isomerisierung scheinbar mit doppelter Geschwindigkeit. Grund dafür ist die anfängliche Vereinfachung der Simulation auf ein Gemisch aus Ethen und Methyloleat, während im Experiment hauptsächlich die Ethenolyseprodukte 1-Decen (**4-1**) und Methyldec-9-enoat (**4-2**) vorlagen. Die isomerisierende Ethenolyse benötigt aufgrund der unterschiedlicheren Kettenlängen der beiden Startmaterialien ( $C_2 + C_{18}$ ) pro Molekül mehr Reaktionsschritte zum Erreichen einer bestimmten Verteilung, als die entsprechende isomerisierende Metathese zweier  $C_{10}$ -Reaktanden. Erst nach einer ausreichend hohen Zahl Reaktionsschritte ergeben sich im Gleichgewicht in beiden Fällen identische Verteilungen. Aus diesem Grund sind die simulierten TON wahrscheinlich höher als die tatsächlichen Werte und wurden nicht zum weiteren Vergleich herangezogen. Tabelle 7 zeigt die ermittelten mittleren Kettenlängen der sequenziellen isomerisierenden Ethenolyse.

Tabelle 7. Mittlere Kettenlängen des Produkts aus sequenzieller isom. Ethenolyse.

	Olefine	Monoester	Diester	Av. MCL
$\eta_{\text{found}}$	12.3 <sup>a</sup>	13.2	15.7	13.7
$\eta_{\text{equilibrium}}^{\text{c}}$	10.3	12.3	14.3	12.3
$\eta_{\text{fitted curve}}^{\text{b}}$	8.9	12.3	15.7	12.3
Zielwerte	8.6	11.4	14.4	11.5

a) Exklusive leichtflüchtiger Olefine; b) Simuliert mit TON M = 30000; TON I = 15000 bei 83 % Ethen und 0.05 mol% Katalysator; c) Arithmetisches Mittel mit 83 % Ethen im Gleichgewicht.

Die Abweichung der experimentellen mittleren Kettenlängen von Mono- und Diestern belegt, dass sich die Verteilung wie gewünscht noch nicht im vollständigen Gleichgewicht befand. Die Kettenlängen der einzelnen Produktklassen, sowie die av. MCL waren zwar im Vergleich zur isomerisierenden Hexenolyse niedriger, erreichten jedoch nicht die gewünschten Zielwerte. Grund dafür war die nur unvollständige vorgelagerte Ethenolyse. Durch das geringe Gasvolumen des eingesetzten Reaktors stand bei dem gewählten Druck von 10 bar nicht genug Ethen zur Verfügung, um das Gleichgewicht der Ethenolyse hinreichend vollständig zu den terminalen Olefinen zu verschieben. Die Ausbeute an Ethenolyseprodukten betrug nur 83 % bezogen auf Methyloleat.

Bei der Berechnung der av. MCL ist jedoch zu beachten, dass insbesondere bei stärkerer Verschiebung der Produktverteilungen zu kürzeren Kettenlängen ein immer größerer Anteil kurzkettiger Olefine nicht mehr erfasst wird. Der experimentell ermittelte Wert ist daher geringfügig zu hoch und kann nur mit anderen experimentellen Werten der av. MCL verglichen werden. Eine Abschätzung, wie nahe die experimentelle Verteilung an den gewünschten Zielparametern liegt, wurde durch Vergleich mit  $\eta_{\text{fitted curve}}$  vorgenommen. Aufgrund der stark inhomogenen simulierten Verteilung der Olefine, die durch Messwerte nicht belegt werden konnte, ist die Aussagekraft dieses Vergleichs jedoch begrenzt.

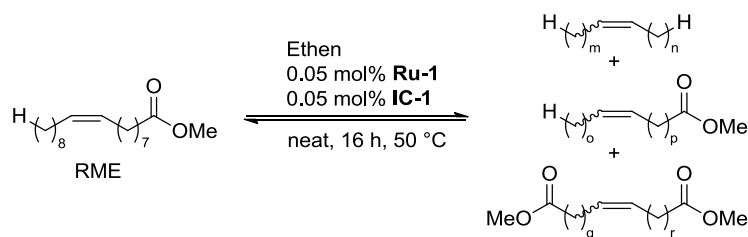
Das Ergebnis dieser Untersuchungen war die Feststellung, dass die sequenzielle isomerisierende Ethenolyse von RME bereits bei av. MCLs von 12.3-13.7 ein Produkt mit fast ausreichendem Siedeverhalten liefert. Der experimentell ermittelte Zusammenhang der Siedepunktkurve mit den mittleren Kettenlängen nahe der Zielwerte wurde daher als Richtwert für die weitere Optimierung verwendet. Aufgrund der oben genannten reaktionstechnischen Nachteile der sequenziellen Methode wurde darauf verzichtet, die vorgelagerte Ethenolyse zu optimieren. Anstelle des Umwegs einer vorgelagerten Ethenolyse sollten die genannten Probleme einer einstufigen lösungsmittelfreien isomerisierenden Ethenolyse gelöst und ein derartiges Verfahren entwickelt werden.

### 4.3.5.3 Entwicklung der einstufigen isomerisierenden Ethenolyse von RME

In vorherigen Experimenten zur isomerisierenden Metathese von RME mit kurzkettigeren Olefinen konnte mit den gasförmigen Olefinen 2-Buten und Ethen bei Atmosphärendruck wenig Isomerisierung bzw. kein Umsatz beobachtet werden (vgl. S. 61). Kontrollreaktionen in Anlehnung an die veröffentlichten Bedingungen von isomerisierenden Ethenolysen mit 1 bar und 6 bar Ethen in Autoklaven bestätigten diese Ergebnisse.<sup>[171]</sup>

Unter lösungsmittelfreien Bedingungen wurde die Katalysatoraktivität durch Ethen offenbar verringert, während mit dem gleichen System in Hexan Produkte von Metathese und Isomerisierung in inhomogenen Verteilungen beobachtet werden konnten. Der Einfluss der vorhandenen Menge Ethen auf das Katalysatorsystem wurde durch Injektion verschiedener Mengen Ethen zu der isomerisierenden Metathese von RME in einem 20 mL Reaktionsgefäß überprüft (Tabelle 8).

Tabelle 8. Auswirkung von Ethen auf das Katalysatorsystem **Ru-1/IC-1**.



Eintrag	Ethen (mL)	Umsatz und Verteilung
1	0	Vollständig, homogen
2	5	Vollständig, homogen
3	10	Vollständig, homogen
4	15	Unvollständig, hauptsächlich Metatheseprodukte, inhomogen
5	20	Unvollständig, hauptsächlich Metatheseprodukte, inhomogen

Reaktionsbedingungen: 5.00 mmol RME basiert auf Methyloleat, 0.05 mol% **Ru-1**, 0.05 mol% **IC-1**, Ethen bei Atmosphärendruck, neat, 16 h, 50 °C.

Der Druck in den Gefäßen wurde dabei durch einen Druckausgleich während der Gaszugabe konstant auf Atmosphärendruck gehalten, das zugefügte Ethen verdrängte also die anfängliche Stickstoffatmosphäre in den Gefäßen. Ab einem Ethengehalt der Gasphase über der Reaktionslösung von etwa 50 % wurde eine deutliche Beeinträchtigung der Isomerisierung beobachtet (Eintrag 3). Die Metathese lief dagegen bei Atmosphärendruck im Gegensatz zu den früheren Experimenten bei 6 bar Ethendruck noch ab, allerdings mit vermindertem Umsatz. Daraus wurde gefolgert, dass hohe Ethenmengen oder –drücke vermieden werden mussten, um den Isomerisierungskatalysator **IC-1** nicht zu deaktivieren.



In weiteren Versuchen konnte jedoch gezeigt werden, dass unter diesen Bedingungen keine reproduzierbaren und ausreichend zu kürzeren Kettenlängen verschobenen Produktverteilungen entstehen. Trotz Anwesenheit von Ethen erfolgte praktisch ausschließlich eine isomerisierende Selbstmetathese von RME. Tabelle 9 listet die gegensätzlichen Effekte abhängig vom gewählten Ethendruck in der isomerisierenden Metathese mit **Ru-1/IC-1** auf.

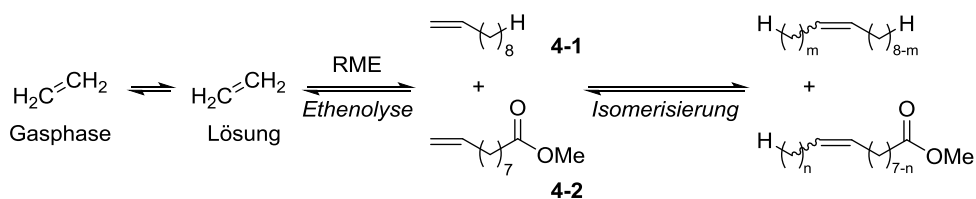
Tabelle 9. Gegensätzliche Auswirkung des Ethendrucks

Ethendruck	Niedrig	Hoch
Isomerisierende Metathese	Läuft ab	Kaum Umsatz, haupts. Metathese
Stoffmenge Ethen	Zu gering	Ausreichend
Kettenlängenverkürzung	Gering	Theoretisch ausreichend

Zur Optimierung des Systems standen damit zwei mögliche Ansatzpunkte zur Verfügung. Einerseits könnte die Aufnahme von Ethen in die Reaktionslösung bei niedrigem Druck verbessert werden. Andererseits könnte ein neues Katalysatorsystem gesucht werden, das mit höheren Ethendrücken kompatibel ist. Wie in vorherigen Arbeiten in Lösungsmitteln gezeigt wurde, ist der Komplex **IC-1** nämlich durchaus bei bis zu einem Druck von 10 bar Ethen aktiv.<sup>[171]</sup> Die beobachtete geringere Isomerisierungsaktivität könnte daher auch auf eine Inkompatibilität von **IC-1** mit Abbauprodukten aus der Reaktion von **Ru-1** mit Ethen resultieren. Die zweite Alternative wurde zu diesem Zeitpunkt nicht weiter verfolgt, da klassische Ruthenium-NHC-Komplexe und damit die zur Verfügung stehenden Umicore-Metathesekatalysatoren meist empfindlich gegenüber Ethen sind. Dies wird in der Regel durch höhere Katalysatorbeladungen kompensiert.

#### *Einsatz eines zusätzlichen Ethenolysekatalysators*

Stattdessen sollte zunächst ein Verfahren entwickelt werden, mit dem Ethen auch bei niedrigem Druck in die Reaktionslösung und damit in das Produktgemisch aufgenommen wird. Da die Konzentration von Ethen in der Lösung mit dem entsprechenden Partialdruck in der Gasphase im Verteilungsgleichgewicht steht, sollte das Ethen durch einen chemischen Ethenolyseschritt dem physikalischen Verteilungsgleichgewicht entzogen und der isomerisierenden Metathese zugeführt werden (Schema 23).



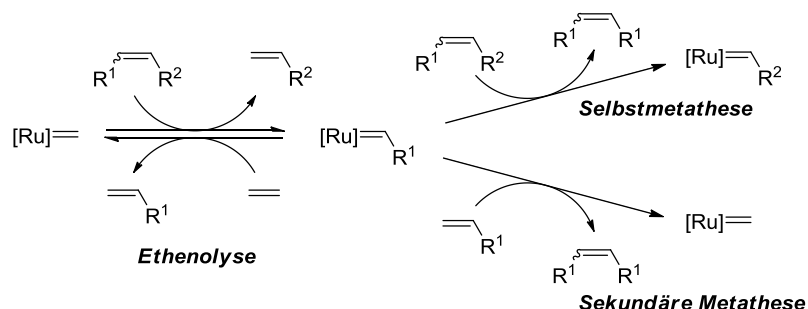
Schema 23. Gleichgewichtsreaktionen von Ethen mit vorgelagertem Lösungsvorgang.

Damit diese Ethenolyse bei Atmosphärendruck mit ausreichender Geschwindigkeit verläuft, war es notwendig, einen entsprechenden Metathesekatalysator zu finden. Im Idealfall wäre dieser Katalysator sowohl für die schnelle Ethenolyse, als auch die Metathese mit den länger-kettigen Olefinen im Gemisch geeignet. Da derart aktive Ethenolysekatalysatoren jedoch speziell für die Ethenolyse optimiert wurden, sollte zunächst nur ein Ethenolysekatalysator gefunden werden, der mit den Bedingungen der isomerisierenden Metathese kompatibel ist.

Die Entwicklung von Ethenolysekatalysatoren gilt als anspruchsvoll, da diese Katalysatoren nicht die klassischen thermodynamisch bevorzugten Metatheseprodukte bilden sollen.<sup>[196]</sup> Bei der Ethenolyse werden Katalysatoren benötigt, die eine Selektivität für die thermodynamisch ungünstigeren terminalen Olefine, d.h. die kinetischen Produkte besitzen.<sup>[197]</sup> Ethenolysen mit klassischen Metathesekatalysatoren ergeben daher meist Produktgemische, bei denen die thermodynamisch stabileren internen Olefine, also die Startmaterialien, überwiegen. Der Bedarf an geeigneten Ethenolysekatalysatoren ist immens, die Ethenolyse von natürlich vorkommenden Fettsäurederivaten stellt einen idealen und nachhaltigen Weg zu kommerziell wertvollen  $\alpha$ -Olefinen dar.<sup>[195]</sup>

Obwohl Schrock mit Molybdänsystemen<sup>[198]</sup> hochselektive Ethenolysen mit TONs bis 4750 demonstrierte, werden Rutheniumkomplexe aufgrund Ihrer Stabilität meist bevorzugt.<sup>[199]</sup> Insbesondere bei der Ethenolyse von Naturstoffen werden solche robusten Katalysatoren benötigt, die keine gesonderte Reinigung der Einsatzstoffe erfordern. Die Ethenolyse verläuft über eine Rutheniummethylidenspezies, die zuerst mit einem internen Olefin zu einem Metallacyclus reagiert, das  $\alpha$ -Olefin freisetzt und anschließend durch Reaktion mit Ethen zurückgebildet wird. Klassische Rutheniumkatalysatoren sind als Methylidenkomplexe äußerst instabil und reagieren bevorzugt in Abbau- und Nebenreaktionen, was die katalytische Aktivität und Selektivität dieser Katalysatoren in Ethenolysen drastisch verringert (vgl. Kap. 4.3.5.2).<sup>[200]</sup>

Die hohen Anforderungen an spezialisierte Ethenolysekatalysatoren liegen neben der Stabilität auch in der Selektivität begründet. Schema 24 zeigt die Ethenolyse und die möglichen auftretenden Nebenreaktionen.



Schema 24. Ethenolyse und mögliche Nebenreaktionen.<sup>[196]</sup>

Neben der Ethenolyse kann Selbstmetathese eintreten, wenn der substratgebundene Katalysator nicht mit Ethen, sondern mit einem weiteren internen Olefin reagiert. Als sekundäre Metathese wird die Rückreaktion zweier terminaler Olefine bzw. eines terminalen Olefins mit dem substratgebundenen Katalysator unter Freisetzung von Ethen bezeichnet. Der Schlüssel zu einer effektiven Ethenolyse ist ein Katalysator, der als Methylidenkomplex eine erhöhte Stabilität aufweist und gleichzeitig eine möglichst hohe Selektivität zugunsten der Ethenolyse zeigt.<sup>[199]</sup> Je nach Anwendungsfall werden oft entweder robuste Katalysatoren mit hohen Standzeiten oder spezielle, hochselektive Komplexe eingesetzt (Abbildung 30).

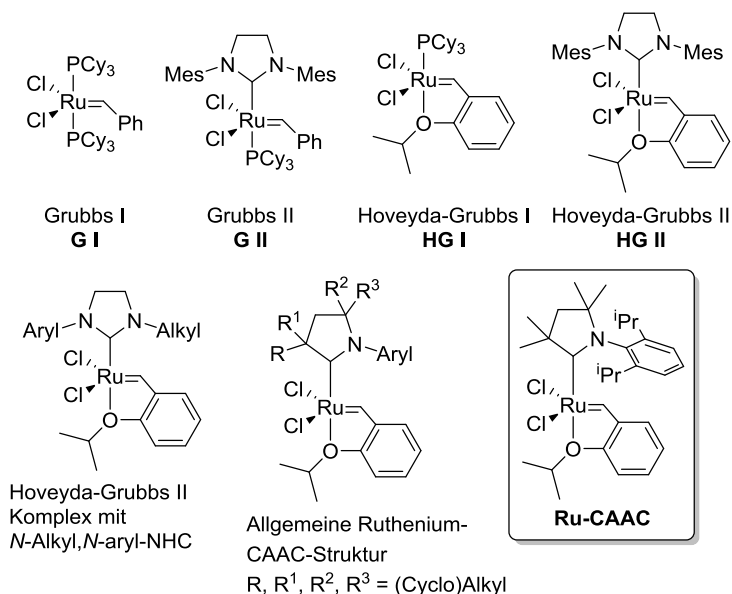


Abbildung 30. Klassische und moderne Ethenolysekatalysatoren auf Rutheniumbasis.

Konventionelle Grubbs-Katalysatoren mit Phosphinliganden (**G I**, **HG I**) weisen zu Beginn der Ethenolyse eine hohe Selektivität für die Bildung von terminalen Olefinen auf.

Mit diesen Komplexen wurden beispielsweise >93 % Selektivität bei ca. 50 % Umsatz und TONs von ca. 5000 erzielt.<sup>[199]</sup> Allerdings werden diese Katalysatoren durch Ethenolyseprodukte inhibiert und ihre Methylenkomplexe besitzen nur geringe Standzeiten. Ruthenium-NHC-Komplexe sind zwar erheblich stabiler und für Ethenolysen mit länger-kettigen Olefinen geeignet, zeigen aber nur geringe Selektivitäten und TONs. NHC-substituierte (Hoveyda-)Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation (**G II**, **HG II**) liefern in Ethenolysen meist thermodynamisch verteilte Produktgemische, während die entsprechenden Katalysatoren der ersten Generation (**G I**, **HG I**) die kinetischen Produkte geringfügig bevorzugen, bevor sie sich zersetzen.<sup>[194]</sup> Erst durch aufwändige Substituenten oder Modifikationen der Carbenliganden wurden Komplexe mit verbesserter Stabilität und Selektivität in der Ethenolyse erhalten. Beispielsweise konnten mit unsymmetrisch substituierten *N*-aryl,*N*-alkyl-NHC-Liganden sehr selektiv die kinetischen Produkte erzeugt werden, jedoch nur mit geringen TONs.<sup>[199]</sup>

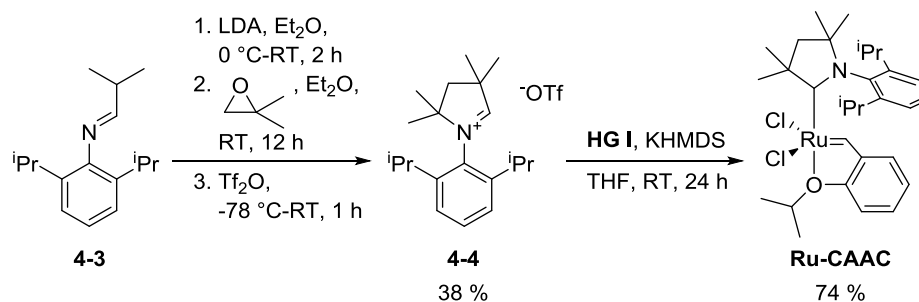
Die bisher höchste Aktivität und Selektivität wurde mit den von Grubbs und Bertrand entwickelten zyklischen Alkyl-Amino-Carbenliganden (CAAC, engl. *Cyclic (Alkyl)(Amino)-Carbene*) beobachtet.<sup>[201]</sup> Dieser Ligandentyp wurde erstmals 2005 von Bertrand in Palladiumkomplexen beschrieben und demonstrativ für die  $\alpha$ -Arylierung von Phenylethylketon verwendet.<sup>[202]</sup> Entsprechende CAAC-Rutheniumkomplexe wurden 2007 für die Ringschlussmetathese beschrieben<sup>[203]</sup> und 2008 erstmals zur Ethenolyse von Methyloleat eingesetzt.<sup>[194]</sup> Sie zeichneten sich durch ihre außergewöhnlich hohe Selektivität für die kinetisch bevorzugten terminalen Olefine bei gleichzeitig der damals höchsten TON von 35000 aus.<sup>[197]</sup> Basierend auf diesen Ergebnissen untersuchten Grubbs und Bertrand die Klasse der CAAC-Rutheniumkomplexe intensiv auf ihre Eignung zur Ethenolyse von Methyloleat. Die Anfang 2015 vorgestellten Ergebnisse weisen die CAAC-Rutheniumkomplexe als die bis zu diesem Zeitpunkt aktivsten Ethenolysekatalysatoren aus.<sup>[201]</sup> Bei Katalysatorbeladungen von nur 3 ppm wurden mit Ethen der Reinheit N3.5 mit mehreren CAAC-Rutheniumkomplexen TONs von >100000 erreicht. Mit reinerem Ethen N4.5 konnte bei 1 ppm Katalysatorbeladung eine TON von 340000 demonstriert werden, was zum Zeitpunkt dieser Arbeiten die höchste jemals gemessene TON in einer Ethenolyse darstellte.

CAAC-Liganden zeichnen sich durch ihre von klassischen NHC abweichenden elektronischen und sterischen Eigenschaften aus. Der CAAC-Ligand enthält anstelle des zweiten Stickstoffatoms im Ring ein quarternäres Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Position zum Carbenkohlenstoff. Durch die höhere  $\sigma$ -Donorstärke dieses alkylsubstituierten

Kohlenstoffatoms im Gegensatz zu dem sonst verwendeten Stickstoffatom wird die Elektronendichte des Carbens und damit die  $\sigma$ -Donorstärke des Carbenliganden erhöht.<sup>[203]</sup> Grubbs und Bertrand vermuteten, dass dadurch die intermediäre Methyldenspezies stabilisiert wird. Die sterischen Eigenschaften der CAAC-Liganden beruhen einerseits auf dem  $sp^3$ -Kohlenstoffatom mit sterisch anspruchsvollen Resten in  $\alpha$ -Position zum Carbenzentrum. Andererseits ist die Ru-C<sub>Carben</sub>-Bindungslänge durch die höhere  $\sigma$ -Donorstärke und bessere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Carbens geringer als bei NHC-Komplexen, wodurch die sterischen Eigenschaften des Liganden einen größeren Einfluss auf das reaktive Metallzentrum ausüben. Es wurde vermutet, dass der größere sterische Anspruch des Liganden die Zersetzung des Methyldenspezies durch Insertionsreaktionen verhindert.<sup>[203]</sup> Durch Variation der beiden *ortho*-Substituenten des *N*-Arylrings und der Reste am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom konnte der Katalysator präzise abgestimmt werden, sodass einerseits die Koordination an das Olefin schnell genug, andererseits aber die Zersetzungsrate langsam ist.

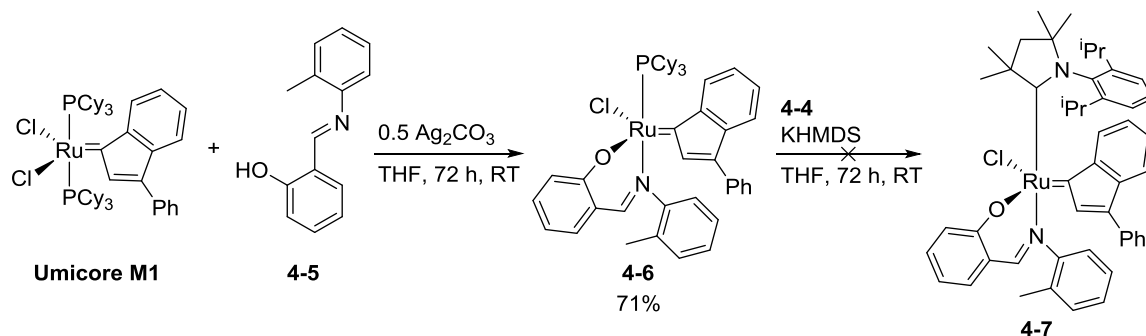
Als möglicher Katalysator für die isomerisierende Ethenolyse wurde der symmetrisch isopropylsubstituierte Komplex **Ru-CAAC** ausgewählt. Dieser wies in der originalen Veröffentlichung eine der höchsten Selektivitäten für terminale Olefine von 97 % auf, lieferte aber nur 19 % Umsatz und eine TON von 60000. Diese Ergebnisse wurden jedoch unter Verwendung von 3 ppm Katalysator in hochreinem Methyloleat und N4.5 Ethen erhalten. In der isomerisierenden Metathese kommt dagegen unbehandeltes kommerzielles RME zum Einsatz, weshalb die Katalysatorbeladungen bisher bei mindestens 500 ppm lagen. Der geringe Umsatz von **Ru-CAAC** in der Literatur wurde daher vernachlässigt, da bei einer um den Faktor 166 höheren Katalysatorbeladung der Umsatz hinreichend gesteigert sein sollte.

Der Komplex **Ru-CAAC** wurde im Multigramm-Maßstab synthetisch dargestellt, kristallisiert und in der weiteren Optimierung verwendet (Schema 25).<sup>[202,204]</sup>



Schema 25. Synthese von **Ru-CAAC**.

Parallel dazu wurde versucht, ein Derivat des bisher verwendeten **Ru-1** mit einem CAAC-Liganden anstelle des SIMes-Liganden darzustellen (Schema 26). Dadurch sollte versucht werden, dessen Standzeit in Metathesen in Gegenwart von Ethen zu erhöhen. Die Synthese sollte durch schrittweise Substitution der Phosphinliganden der kommerziellen Vorläuferstufe **Umicore M1** erfolgen, das verbrückende Salicylimin **4-5** sollte dabei in Anlehnung an die patentierte Vorschrift von Dozdzak und Nishioka eingeführt werden Schema 26.<sup>[205]</sup>



Schema 26. Versuch der Synthese eines Derivats von **Ru-1** mit CAAC-Ligand.

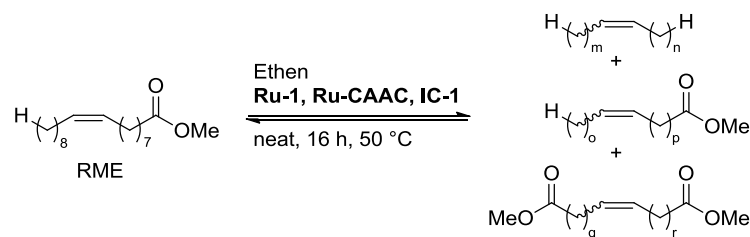
Der so dargestellte Komplex **4-6** wurde anschließend direkt mit dem CAAC-Salz **4-4** umgesetzt, wodurch jedoch nur verschiedene Rutheniumphosphinspezies erhalten wurden. Da die Reaktionsentwicklung mit dem oben beschriebenen CAAC-Rutheniumkatalysator **Ru-CAAC** zu diesem Zeitpunkt schon fortgeschritten war, wurden keine weiteren Versuche zur Synthese von **4-7** unternommen.

#### *Reaktionsoptimierung mit ternärem Katalysatorsystem*

Zur Kontrolle des neuen Katalysators wurde eine Ethenolyse von RME mit 0.06 mol% **Ru-CAAC** bei 40 °C durchgeführt (Tabelle 10, Eintrag 1). Dabei wurde eine Ausbeute von 81 % terminaler Olefine erhalten. Im direkten Vergleich mit dem Katalysator **HG I**, der zuvor zur Ethenolyse von RME verwendet wurde, entspricht dies einer 42-fach höheren Aktivität. Damit wurde gezeigt, dass die publizierten geringen Werte für Umsatz und Ausbeute bei der vergleichsweise hohen Beladung vernachlässigt werden können. Die ausgezeichnete Selektivität des Katalysators wurde reproduziert, die Menge der durch Selbst- oder Sekundärmetathese gebildeten Produkte mit interner Doppelbindung lag bei <5 %.

Anschließend wurde die Kompatibilität von **Ru-CAAC** mit dem **Ru-1/IC-1**-Katalysatorsystem der isomerisierenden Metathese untersucht (Tabelle 10). Die unterschiedlichen Drücke resultieren aus der teilweisen Verwendung von *Ace Glass* Druckgefäßen, die aus Sicherheitsgründen nur bis 50 % ihres maximalen Auslegungsdrucks von 12 bar belastet wurden.

Tabelle 10. (Isomerisierende) Ethenolyse mit **Ru-CAAC** und **Ru-1/IC-1**.



Eintrag	<b>Ru-1</b> (mol%)	<b>Ru-CAAC</b> (mol%)	<b>IC-1</b> (mol%)	Druck (bar)	Gefäß	Beobachtung
1 <sup>a</sup>	-	0.06	-	10	Autoklav	81 % Ethenolyse
2	-	0.05	0.05	-	Vial 20 mL	Kein Umsatz
3	-	0.05	0.05	6	Ace 35 mL	72 % Ethenolyse
4	0.05	0.05	0.05	6	Ace 35 mL	75 % Ethenolyse
5	0.05	0.05	0.05	-	Vial 20 mL	Isom. Selbstmetathese
6	0.10	0.10	0.10	1	Ace 185 mL	57 % Ethenolyse, Verteilung inhomogen
7	0.10	0.10	0.10	Atm	Vial 20 mL	Leicht inhomogen, av. MCL 15.6
8	0.10	0.10	0.40	Atm	Vial 20 mL	Homogen, av. MCL 15.3
9	0.10	0.10	0.40	Atm	Ace 35 mL	Ethenolyse unvollständig, Verteilung inhomogen
10	0.10	0.10	0.40	Atm	Vial 50 mL	Ethenolyse unvollständig, Verteilung inhomogen
11	0.10	0.10	0.40	Atm	Autoklav	Ethenolyse vollständig, isom. Met. unvollständig, av. MCL 15.3
12 <sup>b</sup>	0.10	0.10	0.40	Atm	Autoklav	Homogen, av. MCL 13.8
13 <sup>c</sup>	0.10	0.10	0.40	Atm	Autoklav	Homogen, av. MCL 13.3
14 <sup>b</sup>	0.10	0.10	0.10	Atm	Autoklav	Inhomogen, av. MCL 14.2
15 <sup>d</sup>	0.10	0.10	0.10	0-6	Ace 35 mL	Inhomogen, av. MCL 16.4

Reaktionsbedingungen: 2.50 mmol RME (basierend auf Methyloleat), 50 °C, 16 h, neat. a) 40 °C. b) 60 °C. c) 70 °C. d) Durchführung ohne Ethen für 16 h bei 50 °C, danach mit 6 bar Ethen beaufschlagt und 10 h bei 50 °C gerührt. Atm = Atmosphärendruck, 1 entspricht 1 bar Überdruck. Ace = Ace Glass Druckgefäß.

**Ru-CAAC** war alleine in Kombination mit **IC-1** nicht in der Lage, die isomerisierende Ethenolyse oder die isomerisierende Selbstmetathese von RME zu katalysieren (Einträge 2, 3). Die Anwesenheit von **IC-1** und **Ru-1** hatte keinen negativen Einfluss auf die Ethenolyseaktivität (Einträge 3, 4). Die im Vergleich zur reinen Ethenolyse (Eintrag 1) um ca. 8 % niedrigere Ausbeute ist auf den geringeren Druck von 6 bar Ethen zurückzuführen. Umgekehrt hatte **Ru-CAAC** bei Abwesenheit von Ethen keine Inhibierung der Aktivität des **Ru-1/IC-1** Systems zur Folge, die Katalysatoren sind kompatibel (Eintrag 5). Bei einem

Überdruck von nur 1 bar Ethen bei gleichzeitig größerem Gasvolumen verringerte sich die Ausbeute an Ethenolyseprodukten auf 57 % (Eintrag 6). Allerdings konnten bei diesem Druck Isomere der beiden Ethenolyseprodukte 1-Decen (**4-1**) und Methyldec-9-enoat (**4-2**), sowie geringe Mengen der Produkte der isomerisierenden Metathese detektiert werden. Die erhaltene Produktverteilung war jedoch stark inhomogen und der Umsatz von Methyloleat unvollständig.

In Folge der Untersuchungen in Tabelle 8 zur Verträglichkeit mit Ethen bei Atmosphärendruck (S. 84) wurde der Druck weiter abgesenkt und die Reaktion von RME mit Ethen und **Ru-CAAC/IC-1/Ru-1** bei Atmosphärendruck durchgeführt. Dadurch konnte erstmals eine fast homogene Produktverteilung mit annähernd vollständigem Umsatz erhalten werden (Eintrag 7). Um die verringerte Aktivität von **IC-1** in Gegenwart von Ethen zu kompensieren, wurde dessen Beladung auf 0.40 mol% erhöht, wodurch eine vollständig homogene Verteilung erhalten wurde (Eintrag 8).

Aufgrund der geringen Stoffmenge von Ethen im Reaktionsgefäß war die Aufnahme von Ethen jedoch nur gering, die av. MCL lag mit 15.3 noch deutlich über dem Wert der isomerisierenden Hexenolyse. Bei Verwendung von größeren Gefäßen mit 35 bzw. 50 mL Volumen wurden wiederum nur inhomogene Verteilungen mit unvollständigem Umsatz erhalten (Einträge 9, 10). Der Grund dafür lag vermutlich in der unzureichenden Durchmischung des flüssigen Reaktionsgemischs mit der Gasphase in den entsprechenden Gefäßen. Die *Ace Glass* Druckgefäße besitzen eine sehr schmale Form und damit eine kleine Oberfläche und niedrige Turbulenzen beim magnetischen Rühren. In den 50 mL Vials ist das Reaktionsvolumen dagegen zu gering, um den relativ großen Boden ausreichend zu bedecken. Diese Nachteile konnten durch Verwendung eines einzelnen, nur 10 mL fassenden Reaktionsgefäßes in einem 300 mL Autoklaven umgangen werden. In diesem kleinen Gefäß wurde die Reaktionslösung ausreichend gerührt und es stand eine entsprechend große Gasphase zur Verfügung (Eintrag 11). Die isomerisierende Metathese verlief jedoch nicht vollständig und die Signale der Ethenolyseprodukte 1-Decen (**4-1**) und Methyldec-9-enoat (**4-2**) standen deutlich aus der ansonsten homogenen Verteilung hervor. Außerdem konnte im Vergleich zur analogen Reaktion in einem normalen 20 mL Vial (Eintrag 8) keine Verkürzung der mittleren Kettenlängen beobachtet werden, die Aufnahme von Ethen konnte also nicht alleine durch das größere Gasvolumen gesteigert werden.

Erst bei zusätzlich erhöhter Reaktionstemperatur entstanden homogene Produktverteilungen mit deutlich geringeren av. MCL, die im Bereich der sequenziellen



isomerisierenden Ethenolyse aus Kap. 4.3.5.2 lagen (Einträge 12, 13). Die erhöhte Aktivität des Isomerisierungskatalysators bewirkt vermutlich eine schnellere Isomerisierung der terminalen olefinischen Produkte und damit eine verminderte Rückreaktion unter Freisetzung von Ethen. In der Summe wird dadurch die chemische Aufnahme von Ethen in das Substanzgemisch beschleunigt. Die Löslichkeit von Ethen in organischen Lösungsmitteln nimmt mit zunehmender Temperatur ab,<sup>[206]</sup> speziell in Methyloleat beträgt sie selbst bei 4 bar und 25 °C nur 108 mmol/L.<sup>[196]</sup> Es ist somit wahrscheinlich, dass die erhöhte Aufnahme von Ethen wie beschrieben durch Ethenolyse und Isomerisierung erfolgt und das Ethenolysegleichgewicht nicht nur durch eine temperaturbedingt höhere Ethenkonzentration in der flüssigen Phase zugunsten der Produkte verschoben wird.

Ein Kontrollexperiment bestätigte die auch bei höheren Temperaturen notwendige erhöhte Beladung von **IC-1** (Eintrag 14). Wird die Ethenolyse erst nach abgeschlossener isomerisierender Metathese durch Beaufschlagung von 6 bar Ethen durchgeführt, bildet sich nur eine inhomogene Verteilung mit kaum verringerter av. MCL (Eintrag 15).

Mit dem Katalysatorsystem aus 0.10 mol% **Ru-CAAC**, 0.40 mol% **IC-1** und 0.10 mol% **Ru-1** konnte auch nach Optimierung der Reaktionsbedingungen keine signifikante Verkürzung der mittleren Kettenlängen im Vergleich zur sequenziellen isomerisierenden Ethenolyse erhalten werden. Vor dem Hintergrund der zwei möglichen Optimierungsstrategien (vgl. S. 85) wurde deshalb versucht, einen Metathesekatalysator zu finden, der in Gegenwart von Ethen eine höhere Standzeit und Aktivität besitzt und im Idealfall sogar selbst die Ethenolyse vermittelt. Die getesteten Rutheniumkomplexe sind in Abbildung 31 dargestellt, Komplexe **Ru-1** bis **Ru-6** aus der Entwicklung der isomerisierenden Hexenolyse sind zur besseren Übersichtlichkeit an dieser Stelle erneut aufgeführt. Die Auswahl der Komplexe erfolgte aus dem Portfolio des Kooperationspartners Umicore AG & Co. KG. Phosphinkomplexe wie beispielsweise Umicore M1, M2, M11, M20 und M23 wurden aufgrund ihrer intrinsischen Inkompatibilität mit **IC-1** und der geringen Stabilität gegenüber Ethen nicht untersucht.

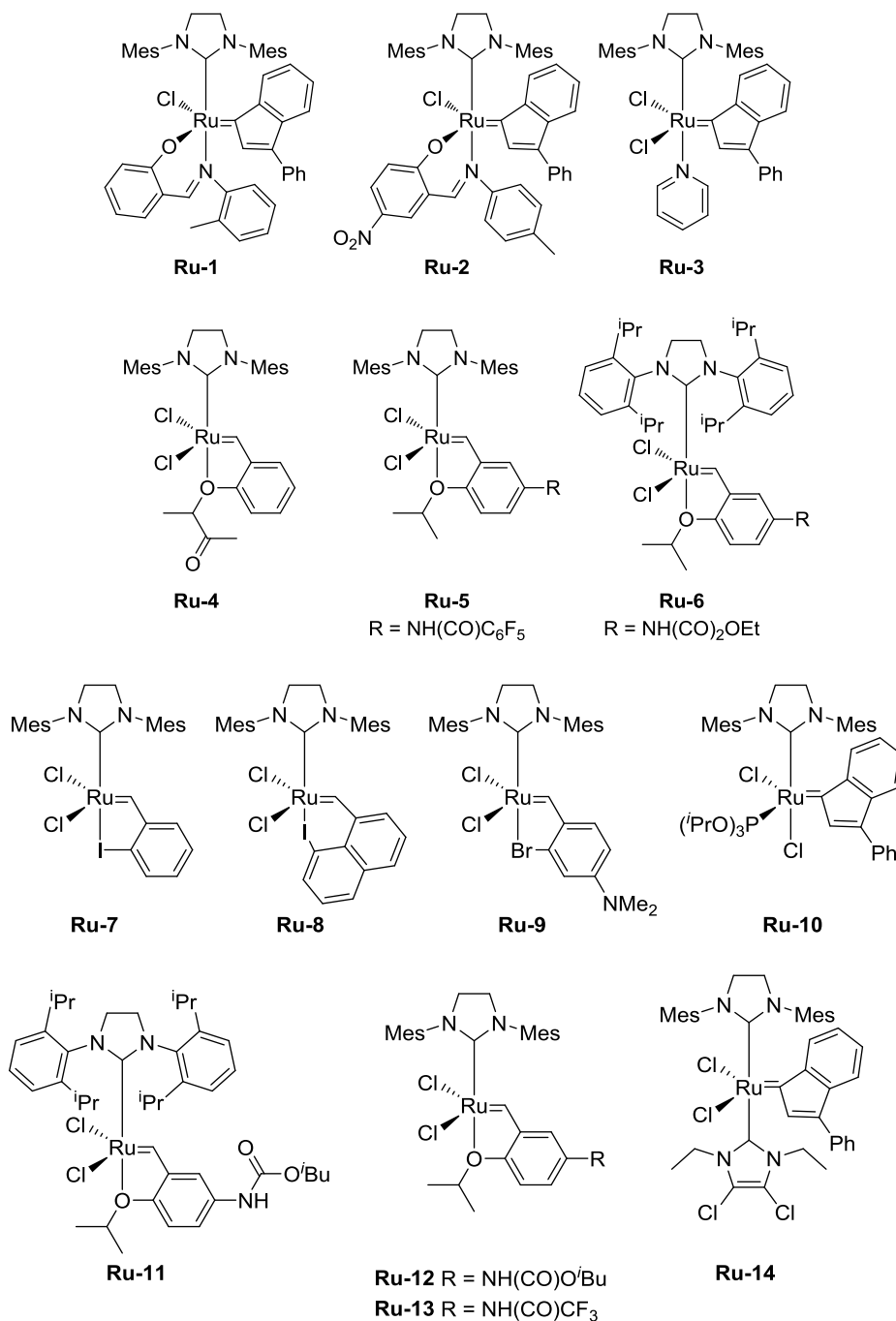
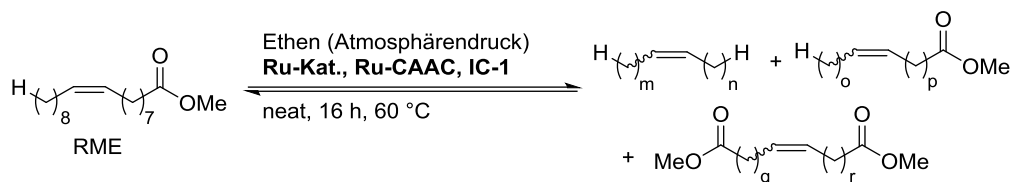


Abbildung 31. In der isomerisierenden Ethenolyse getestete Ruthenium-NHC-Komplexe.

Tabelle 11 zeigt die Entwicklung der isomerisierenden Ethenolyse mit einem neuen Katalysatorsystem.

Tabelle 11. Entwicklung des ternären Katalysatorsystems für die isomerisierende Ethenolyse von RME.



Eintrag	Ru-Kat.	Ru-Kat. (mol%)	Ru- CAAC (mol%)	IC-1 (mol%)	Av. MCL <sup>a</sup>	Verteilung homogen	Gasvolumen (mL)
1 <sup>b</sup>	Isom. Hexenolyse (Kap. 4.3.3)				15.0	Ja	-
2 <sup>b</sup>	Seq. isom. Ethenolyse (Kap. 4.3.5.2)				13.7	Ja	-
3	<b>Ru-1</b>	0.10	-	0.10	18.0	Nein	20
4	<b>Ru-3</b>	0.10	-	0.10	16.1	Nein	20
5	<b>Ru-4</b>	0.10	-	0.10	15.7	Fast	20
6	<b>Ru-5</b>	0.10	-	0.10	15.3	Fast	20
7	<b>Ru-6</b>	0.10	-	0.10	15.7	Fast	20
8	<b>Ru-7</b>	0.10	-	0.10	15.2	Ja	20
9	<b>Ru-8</b>	0.10	-	0.10	16.3	Fast	20
10	<b>Ru-9</b>	0.10	-	0.10	15.8	Nein	20
11	<b>Ru-10</b>	0.10	-	0.10	17.9	Nein	20
12	<b>Ru-11</b>	0.10	-	0.10	15.3	Fast	20
13	<b>Ru-12</b>	0.10	-	0.10	15.3	Nein	20
14	<b>Ru-13</b>	0.10	-	0.10	15.9	Fast	20
15	<b>Ru-14</b>	0.10	-	0.10	16.8	Nein	20
16	<b>Ru-5</b>	0.10	-	0.40	15.8	Fast	20
17	<b>Ru-7</b>	0.10	-	0.40	15.5	Ja	20
18	<b>Ru-11</b>	0.10	-	0.40	15.4	Ja	20
19	<b>Ru-5</b>	0.10	0.10	0.40	15.2	Ja	20
20	<b>Ru-7</b>	0.10	0.10	0.40	16.0	Ja	20
21	<b>Ru-11</b>	0.10	0.10	0.40	15.3	Ja	20
22	<b>Ru-5</b>	0.10	0.10	0.40	13.2	Ja	300
23	<b>Ru-7</b>	0.10	0.10	0.40	12.7	Ja	300
24	<b>Ru-11</b>	0.10	0.10	0.40	12.5	Ja	300
25 <sup>c</sup>	<b>Ru-11</b>	0.10	0.10	0.40	14.4	Ja	300
26 <sup>d</sup>	<b>Ru-11</b>	0.10	0.10	0.40	12.9	Ja	Gasstrom
27 <sup>d</sup>	<b>Ru-11</b>	0.10	-	0.40	15.1	Ja	Gasstrom
28	-	-	0.10	0.40	14.1	Nein	300

Reaktionsbedingungen: 2.50 mmol RME (basierend auf Methyloleat), Ethenatmosphäre, 60 °C, 16 h, lösungsmittelfrei. a) Av. MCL = Durchschnitt der mittleren Kettenlängen aller drei Produktklassen; b) Reaktion bei 50 °C; c) 6 bar Ethen; d) 45 mmol-Ansatz in Strömungsreaktor unter konstantem Ethenstrom bei Atmosphärendruck.

Die Reaktionen wurden entweder in klassischen 20 mL Vials oder in 300 mL Autoklaven durchgeführt, um die Auswirkungen unterschiedlicher Gasvolumina zu untersuchen. Die bei Atmosphärendruck in Autoklaven zur Verfügung stehende Stoffmenge von Ethen stellte sich jedoch als zu gering für eine Umsetzung in größerem Maßstab heraus. Um außerdem mögliche Fehlerquellen bei nur 0.7-1.6 mL großen Ansätzen auszuschließen, wurde ein spezieller Glasreaktor mit Begasungsrührer konstruiert (Details in Kap. 7.1.5). Damit war es möglich, auch größere Ansätze unter inerten Bedingungen und mit konstanter Ethenatmosphäre durchzuführen. Als Testsystem wurde die isomerisierende Ethenolyse von RME mit 0.10 mol% **IC-1** und 0.10 mol% **Ru-Kat.** verwendet. Die Katalysatorbeladung von **IC-1** wurde niedrig gewählt, um die Auswirkungen der Metathesekatalysatoren besser beobachten zu können. Die Reaktionstemperatur wurde auf 60 °C begrenzt, um eine beschleunigte Zersetzung der Rutheniummethylidenspezies zu vermeiden.<sup>[203]</sup> Unter den getesteten Rutheniumkatalysatoren waren **Ru-5**, **Ru-7** und **Ru-11** in der Lage, ausreichend homogene Produktverteilungen mit verkürzten mittleren Kettenlängen zu generieren (Einträge 6, 8, 12). Bei einer Beladung von 0.40 mol% **IC-1** wurden die Verteilungen deutlich homogener und die herausstechenden Signale von Kreuzmetatheseprodukten verschwanden (Einträge 16-18). Alle drei Rutheniumkatalysatoren waren mit **Ru-CAAC** kompatibel (Einträge 19-21). Bei größerem Gasvolumen lagen die mittleren Kettenlängen mit **Ru-11** bei 12.5 und damit deutlich unterhalb der zuvor erhaltenen Werte (Eintrag 24). Das Katalysatorsystem mit **Ru-11** war robuster, als das zuvor optimierte System mit **Ru-1**, zeigte jedoch bei einem Druck von 6 bar Ethen ebenfalls deutlich schlechtere Ergebnisse (Eintrag 25). Die Reaktion konnte unter einem konstanten Ethenstrom im 45 mmol Maßstab durchgeführt werden (Eintrag 26). Bei praktisch unbegrenzter Stoffmenge von Ethen wurde der signifikante Einfluss und die Notwendigkeit von **Ru-CAAC** nachgewiesen (Eintrag 27). Außerdem wurde erneut überprüft, ob **Ru-CAAC** und **IC-1** ohne zusätzlichen Metathesekatalysator ausreichen, um die isomerisierende Metathese zu katalysieren (Eintrag 28). Ohne **Ru-11** konnte jedoch keine homogene und reproduzierbare Produktverteilung erhalten werden.

Kontrollexperimente zeigten zudem, dass bei den Reaktionsbedingungen aus Tabelle 11, Eintrag 18 bei Atmosphärendruck oder 6 bar Ethen keiner der zuvor getesteten

Isomerisierungskatalysatoren von Chaudret, Cole-Hamilton, Behr und Skrydstrup (vgl. Abbildung 13 auf S. 56) aktiv war.

Die besten Ergebnisse in der isomerisierenden Ethenolyse wurden mit Katalysatoren vom Hoveyda-Grubbs-II-Typ mit Phenylmethylengruppe erhalten. Komplexe mit Indenylidengruppen ergaben deutlich inhomogene Verteilungen. Diese Ergebnisse sind analog zu den literaturbekannten isomerisierenden Ethenolysen in Lösungsmitteln.<sup>[171,122]</sup> Die gute Aktivität von **Ru-11** hängt möglicherweise an dessen sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen, die eine Zersetzung der Methylidenspezies verhindern (vgl. S. 85).

### *Simulation und Untersuchung der Eigenschaften des Ethenolyseprodukts*

Die isomerisierende Ethenolyse wurde mit den optimalen Bedingungen (Tabelle 11, Eintrag 26) im 135 mL Maßstab in einem speziell modifizierten Reaktor durchgeführt (Siehe Kap. 7.1.5). Das ausgewertete Gaschromatogramm verdeutlicht die Verschiebung der Verteilungen zu kürzeren Kettenlängen (Abbildung 32).

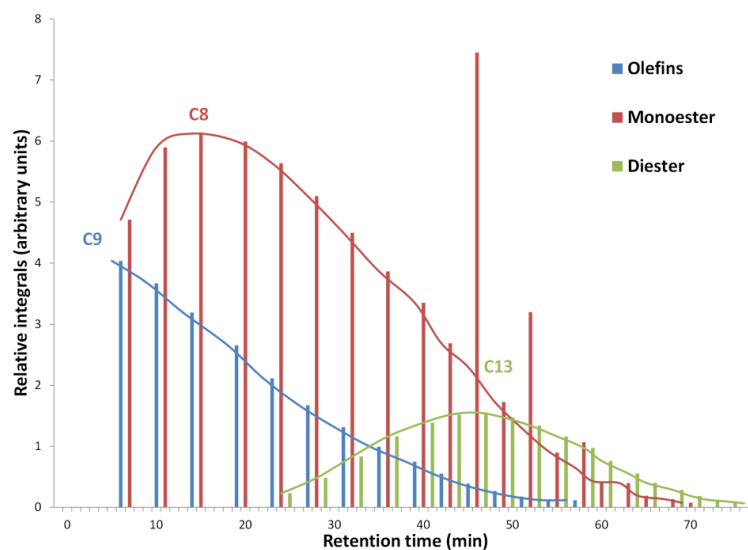


Abbildung 32. Produktverteilung nach isomerisierender Ethenolyse von RME.

Die aufgearbeitete Produktmischung wurde in Rostock analysiert, die gemessene atmosphärische Siedepunktkurve ist in Abbildung 33 dargestellt.

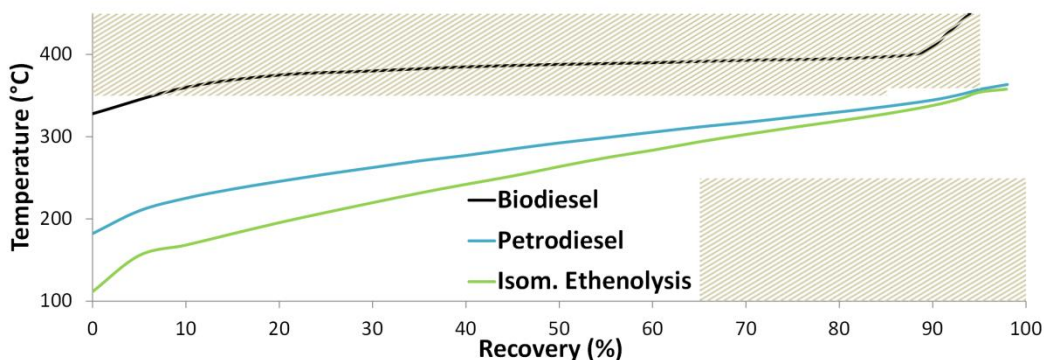


Abbildung 33. Gemessene Siedepunktkurve des Produkts der isom. Ethenolyse von RME.

Die Siedepunktkurve deckt einen geringfügig größeren Temperaturbereich ab, als die von Petrodiesel, verläuft aber mit Ausnahme zweier Anstiege gleichmäßig über den gesamten Temperaturbereich. Der IBP lag bei 112 °C, der FBP bei 358 °C und damit noch unterhalb des Grenzwertes für 95 % Destillat. Die Kurve verlief gegen Ende der Destillation noch 1-6 °C unterhalb der Referenzkurve von kommerziellem Dieselmotorenkraftstoff.

Das Siedeverhalten des erhaltenen Produkts erfüllte alle drei geforderten Spezifikationen der Norm EN 590 (Tabelle 12), sowie die Anforderungen an Biokraftstoffe in ASTM D 6751.<sup>[207]</sup>

Tabelle 12. Spezifikationen und gemessene Eigenschaften des Produkts.

Kriterium	Gefordert	Gemessen <sup>a</sup>
% aufgefangen bei 250 °C	<65 %	45 %
% aufgefangen bei 350 °C	≥85 %	95 %
95 % aufgefangen bei	≤360 °C	354.1 °C
90 % aufgefangen bei (ASTM D 6751)	≤360 °C	354.1 °C

a) Die Genauigkeit der Prozentwerte beträgt ±5 %, da nur pro 5 % Destillat eine Temperatur protokolliert wird.

Zusätzlich zur Siedecharakteristik wurden noch weitere physikalische Eigenschaften der Probe vermessen (Tabelle 13). Aufgrund der geringen verfügbaren Probenmenge wurden nur Analysen durchgeführt, die mit relativ geringem Substanzvolumen zu aussagekräftigen Werten führen können.

Tabelle 13. Physikalische Eigenschaften des dargestellten Kraftstoffs.

	Gefordert	Gemessen
Schwefelgehalt	$\leq 10$ ppm	$< 5$ ppm
Viskosität	2.00-4.50 mm <sup>2</sup> /s	2.12 mm <sup>2</sup> /s
Schmierfähigkeit	$\leq 460$ $\mu$ m	232 $\mu$ m
Säurezahl <sup>a</sup>	$\leq 0.50$ mg KOH/g	0.360 mg KOH/g

a) Die Säurezahl wird nur für Biokraftstoffe nach ASTM D 6751 und EN 14214 gefordert und ist nicht Teil von EN 590.

Der Schwefelgehalt des Produkts lag unterhalb von 5 ppm und erfüllt damit die Vorgaben der Abgasnorm Euro 5. Viskosität und Schmierfähigkeit lagen im genormten Bereich von Dieselmotoren. Diese Werte sind von Bedeutung, da bei Dieselmotoren die Einspritzanlage und die Ventile nur durch den Kraftstoff geschmiert werden. Bei der Schmierfähigkeit ist zu beachten, dass diese nach dem HFRR-Verfahren (engl. *high frequency reciprocating rig*) gemessen wird. Dabei wird eine Stahlkugel auf einer rauen Stahlplatte angepresst und nach einem genormten Schema bewegt. Die Kontaktfläche zwischen Kugel und Platte wird durch die Probe geschmiert. Nach einer bestimmten Zeitspanne wird die Abflachung bzw. der Verschleiß der Kugel gemessen und in  $\mu$ m angegeben. Je schlechter die Schmierfähigkeit der Probe, desto größer der Abrieb der Kugel und damit der Wert für die Schmierfähigkeit.

Das hergestellte Produkt weist also eine ausgezeichnete Schmierfähigkeit bei gleichzeitig niedrigem Schwefelgehalt auf. Bei klassischem Diesel verhalten sich diese Werte in der Regel gegenläufig, eine hohe Schmierfähigkeit ist nur bei hohem Schwefelgehalt gegeben. Die Säurezahl wird in EN 590 nicht angegeben. Es handelt sich dabei um eine spezielle Messung für Kraftstoffe auf Basis von FAMES, die in den entsprechenden Normen für Biodieselmotoren gefordert wird. Die Säurezahl ist ein Maß für die Qualität und die korrosiven Eigenschaften des Materials.

Zur quantitativen Beschreibung wurde die erhaltene Produktverteilung wie in Kap. 4.3.4 beschrieben einzeln nach der Länge der Kohlenstoffketten der einzelnen Produktklassen aufgetragen (Abbildung 34). Die Simulation wurde für eine isomerisierende Metathese von Methyloleat und Ethen parametrisiert. Das stöchiometrische Verhältnis von Methyloleat und Ethen wurde auf 1:1.33 festgelegt. Die Menge an aufgenommenem Ethen konnte experimentell nicht bestimmt werden, daher wurde vereinfachend angenommen, dass jede olefinische Doppelbindung des verwendeten RME mit einem Molekül Ethen reagiert. Aus der Zusammensetzung von RME (65 % Methyloleat [18:1], 22 % Methylinoleat [18:2], 8 % Methylinolenat [18:3], 1 % Methylstearat [18:0], und 4 % Methylpalmitat [16:0]) wurde

berechnet, dass auf 100 Moleküle RME durchschnittlich 133 olefinische Doppelbindungen kommen.

Die experimentelle Katalysatorbeladung von 0.10 mol% **Ru-11** wurde in der Simulation durch die Berechnung von 1000 Substratmolekülen pro Katalysatorzentrum wiedergespiegelt. Dabei ist zu beachten, dass experimentell eine höhere Beladung von 0.40 mol% **IC-1** nötig war, um dessen geringere Aktivität in Gegenwart von Ethen zu kompensieren. Diese konnte nicht einzeln in der Simulation parametrisiert werden, stattdessen wurde die Simulation mit 0.10 mol% von Metathese- und Isomerisierungskatalysator durchgeführt. Anschließend wurde dann die erhaltene TON um diesen Faktor korrigiert.

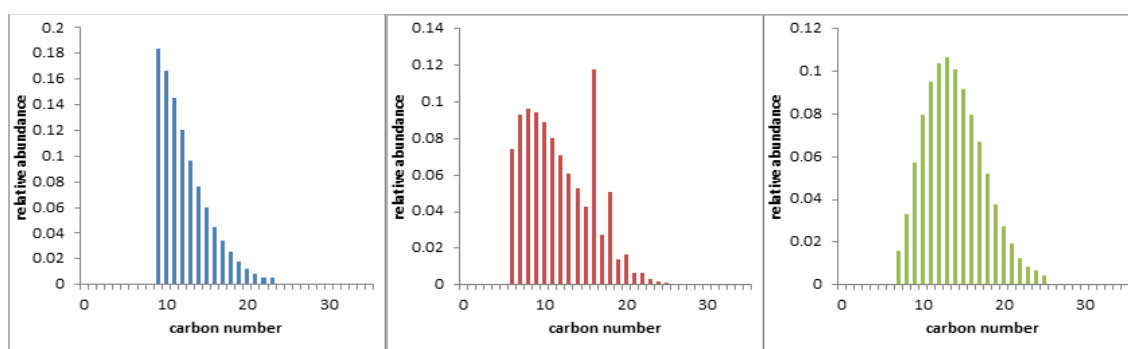


Abbildung 34. Experimentell ermittelte Verteilungen.

Die besten Fitkurven sind in Abbildung 35 dargestellt. Da bei der isomerisierenden Ethenolyse mehr Unsicherheitsfaktoren als bei der vergleichsweise einfach zu beschreibenden isomerisierenden Hexenolyse vorliegen, war die Fehlertoleranz in diesem Fall größer.

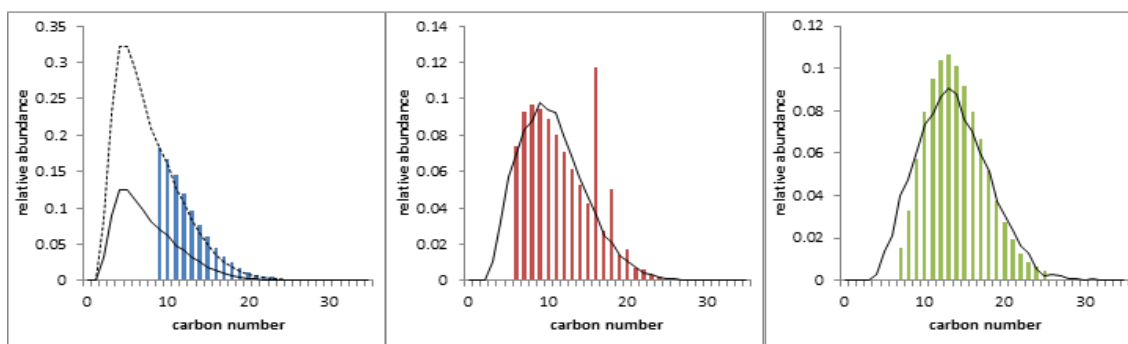


Abbildung 35. Experimentelle (Balken) und simulierte (Linien) Verteilungen mit TON M = 15000 und TON I = 3000.

Die beste Übereinstimmung wurde mit TONs von 15000 für die Metathese und formal 12000 für die Isomerisierung erreicht. Durch die von der Simulation abweichende Katalysatorbeladung ergibt sich eine reale TON I von 3000. Dies entspricht 15 Metathese- und 12 Isomerisierungsschritten pro Substratmolekül. Die experimentellen katalytischen



Parameter lagen damit innerhalb der zuvor festgelegten theoretischen Grenzen von >7 Metathese- und ca. 10-30 Isomerisierungsschritten pro Molekül. Tabelle 14 zeigt die ermittelten mittleren Kettenlängen der isomerisierenden Ethenolyse.

Tabelle 14. Mittlere Kettenlängen des Produkts aus der isom. Ethenolyse von RME.

	Olefine	Monoester	Diester	Av. MCL
$\eta_{\text{found}}$	12.3 <sup>a</sup>	11.8	13.9	12.7
$\eta_{\text{equilibrium}}^{\text{c}}$	6.4	7.4	8.4	7.4
$\eta_{\text{fitted curve}}^{\text{b}}$	7.6	10.6	13.6	10.6
Zielwerte	8.6	11.4	14.4	11.5
Sequenziell $\eta_{\text{found}}$	12.3 <sup>a</sup>	13.2	15.7	13.7

a) Exklusive leichtflüchtiger Olefine; b) Simuliert mit TON M = 15000; TON I = 12000 (3000) bei 133 % Ethen und 0.10 mol% Katalysator; c) Arithmetisches Mittel mit 133 % Ethen im Gleichgewicht.

Im Vergleich zur sequenziellen Version der Reaktion (Tabelle 14, letzte Zeile) ist eine deutliche Verkürzung der mittleren Kettenlängen festzustellen. Das Maximum der Olefinverteilung lag allerdings deutlich außerhalb des Messbereichs, daher ist die mittlere Kettenlänge dieser Produktklasse stark fehlerbehaftet. Die simulierten mittleren Kettenlängen  $\eta_{\text{fitted curve}}$  zeigen dagegen für alle drei Produktklassen eine Annäherung an die Zielwerte und unterbieten diese im Rahmen des Messfehlers sogar geringfügig.

### *Manuskript*

Der größte Teil dieser Ergebnisse wurde zusammen mit dem Kooperationspartner Umicore AG & Co. KG zur Patentanmeldung eingereicht (Anmeldenummer EP16160396.4, 15.03.2016). Außerdem wurde das folgende Manuskript zur Publikation eingereicht.



Submitted Manuscript: Confidential

**Title: Biofuel generated by low-energy refining of rapeseed oil with (bio)ethylene for use in contemporary diesel engines****Authors:** Kai F. Pfister,<sup>1,†</sup> Sabrina Baader,<sup>1,†</sup> Mathias Baader,<sup>1</sup> Silvia Berndt,<sup>2</sup> Lukas J. Goossen<sup>1\*</sup>**Affiliations:**<sup>1</sup>Department of Chemistry, Technical University of Kaiserslautern, D-67663 Kaiserslautern, Germany.<sup>2</sup>Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, University of Rostock 2, D-18059 Rostock.

\*Correspondence to: goossen@chemie.uni-kl.de

†These authors contributed equally to this work.

**Abstract:** Rapeseed oil methyl ester (RME) and (bio)ethylene are converted into biofuel with an evenly rising boiling point curve, which fulfils the strict boiling specifications prescribed by the fuel standard EN 590 for modern (petro)diesel engines. Catalyzed by a Pd/Ru system, RME undergoes isomerizing metathesis in a stream of ethylene gas, leading to a defined olefin, mono- and diester blend. This innovative refining concept requires negligible energy input (60°C), no solvents, and does not produce waste. It demonstrates that the pressing challenge of increasing the fraction of renewables in engine fuel may be addressed purely chemically rather than by motor engineering.

**One Sentence Summary:** A biofuel with an evenly rising boiling point curve that fulfils the petrodiesel engine standard EN 590 was generated from rapeseed oil methyl ester and (bio)ethylene.

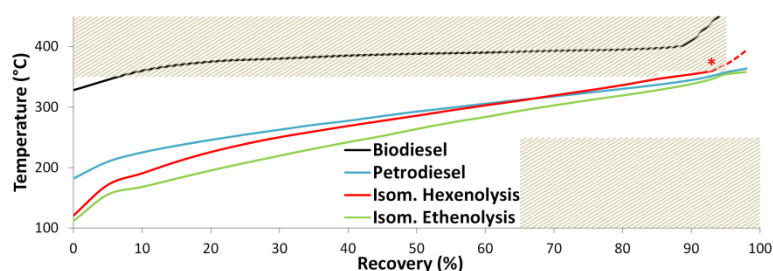
**Main Text:**

The increasing environmental awareness and upcoming shortage of fossil oil have triggered a growing interest in sustainable mobility concepts. A liquid biofuel with high energy density that requires no modification of the millions of existing car, truck, ship, and aircraft engines and can be distributed within current infrastructure would ideally complement electrical solutions for the mobility of the future (1).

Around 80% (107 Mt/a) of the worldwide plant oil production is required to cover food demands, the remaining 20% are converted into biofuels (11 Mt/a), or put to industrial use (15 Mt/a) (2, 3). Biodiesel is presently generated by methanolysis of vegetable oils or animal fats, which transforms the triacylglycerols to fatty acid methyl esters (FAMEs) and glycerol (4). In the European Union, a FAME content of 7% in diesel fuel is imposed by EN 590 (5), and 10% will be enforced by 2020 (6). Besides being a renewable and biodegradable material, biodiesel has beneficial properties over conventional diesel, such as its inherent lubricity, lower sulfur content, and higher flash point. Certain disadvantages, including its instability towards oxidation, high viscosity and pour point, and increased nitrogen oxide (NOx) release (4), can be tackled with the help of additives (9).

However, the main obstacle to increasing the biodiesel content in motor fuels arises from its unfavorable boiling behavior (10). The standard EN 590 for commercial diesel fuel suitable for powering standard diesel engines calls for a smoothly rising boiling point curve within strict limits (Fig. 1) that ensure optimal fuel ignition and combustion. Petrodiesel, which fulfills these

requirements, consists of a mixture of linear and branched hydrocarbons with various chain lengths. In contrast, a typical biodiesel based on rapeseed oil methyl ester (RME) mainly contains linear molecules with 19 carbon atoms, i.e., 65% methyl oleate [18:1], 22% methyl linoleate [18:2], 8% methyl linolenate [18:3], 1% methyl stearate [18:0], and 4% methyl palmitate [16:0] (11). As a result, its boiling range starts at too high a temperature and is disadvantageously narrow (330–400°C), clearly outside EN 590 specifications (Fig. 1). This adversely affects its ignition behavior and precludes late-stage injections as are required by modern diesel engines with particulate filters (12–14). In pure form, RME and related biodiesels can, thus, only be used in dedicated engines especially engineered to cope with these challenging physical and chemical properties (15).

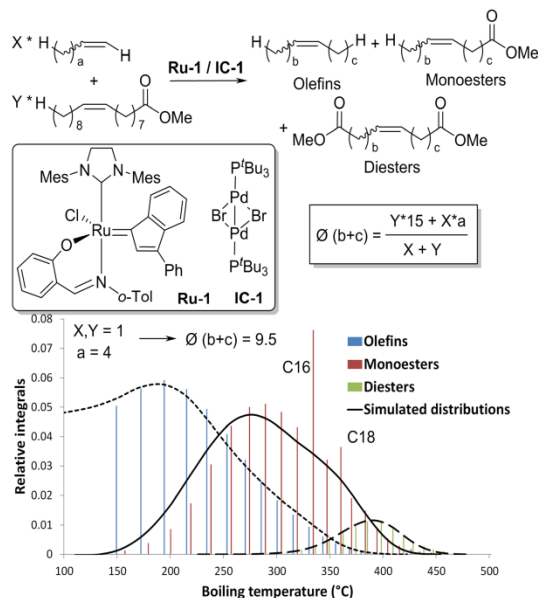


**Fig. 1.** Boiling point curves of commercial diesel and biodiesel (RME) before and after isomerizing metathesis. The hashed areas represent the limits specified in EN 590. \* = increasing decomposition.

The only known strategy to convert vegetable oils into biofuel suitable for use in standard diesel engines is their conversion into mixtures of saturated hydrocarbons by energy-intensive hydroprocessing (16–18). An alternative, low-temperature refining concept that allows converting vegetable oils into biodegradable product blends with petrodiesel-like boiling ranges would be of tremendous interest. This key challenge is addressed by the isomerizing metatheses process disclosed herein, which enables generating an EN 590-compatible fuel (Fig. 1) from fatty acid esters and ethylene, which is abundantly available from bioethanol or shale gas (19).

In isomerizing metatheses, an isomerization catalyst constantly moves double bonds up and down along alkyl chains within a molecule, while an olefin metathesis catalyst continually shuffles the alkyl residues attached to the double bonds between two molecules (20–23). This iterative, cooperative action of two orthogonal catalysts allows converting single olefins into olefin blends with carbon-chain lengths evenly distributed around the chain length of the starting material. As a technology, isomerizing olefin metathesis has recently made a substantial leap forward from the pioneering work by Porri, Grubbs, Consorti and Dupont in the 1990s (20, 24–28). However, it has never been envisaged as a tool for diesel refining. The abundance of potential catalyst poisons in technical-grade plant oils, e.g. nitrogen compounds, the incompatibility of multiply unsaturated olefins and of ethylene with isomerization catalysts, the requirement of expensive solvents in most metatheses, and the difficulty to reproducibly tune

product distributions are only some of the challenges that seemed to preclude the use of isomerizing metathesis in biodiesel refining.



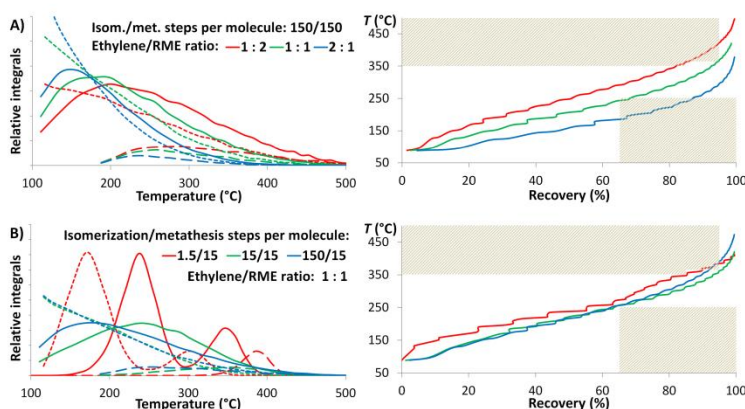
**Fig. 2.** Boiling point histogram of the product blend after isomerizing hexenolysis of RME. Conditions: 10.0 mmol 1-hexene/RME (1:1), 0.05 mol% **IC-1** and **Ru-1**, neat, 50°C, 20 h. The mixture was hydrogenated for analysis. This histogram is overlaid with simulated curves for 1,000 molecules per catalyst ( $\pm$  0.05 mol% catalyst) of both 1-hexene and RME, with 30,000 metathesis and 7,500 double bond migration steps.

Years of process design led to an effective catalyst system for a simplified model reaction, the isomerizing cross-metathesis of equimolar amounts of 1-hexene and unpurified RME from grocery-grade rapeseed oil. In the presence of 0.05 mol%  $[\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{tBu}_3\text{P})_2]$  (**IC-1**) and 0.05 mol% of an NHC-indenylidene ruthenium complex (**Ru-1**), an even distribution of olefins, mono- and diesters formed at 50°C without added solvent (Fig. 2). Incorporation of 1-hexene brought about an overall shortening of the chain lengths. As a result, the mixture displayed an evenly rising boiling point curve that starts at suitably low temperatures and crosses the upper specification threshold only in the final 7% recovery. This was the best boiling behavior achieved for an isomerizing hexenolysis of RME.

An understanding of the influence of substrate and process parameters on the boiling behavior was derived from model reactions in combination with arithmetic considerations at equilibrium, and simulations of the reaction course.

At equilibrium, the product distribution is governed purely by the relative abundance of C–C double bonds, functionalized, and unfunctionalized chain termini. Thus, the ratio of olefins, mono- and diesters following isomerizing hexenolysis should be 9:6:1, with average chain lengths of 11.5, 12.5, and 13.5, respectively (29). Experimentally, a mean of <12.9 carbons for the olefins (excluding volatiles not detectable by GC analysis), 14.4 for the monoesters and 17.5 for the diesters was detected for RME. This indicates that the reaction did not reach equilibrium.

In order to rationalize the product distributions in pre-equilibrium mixtures, we developed a simulation program in which a given number of randomly chosen molecules from a mixture of 2,000 molecules of methyl oleate/hexene at a given ratio (1:1 in this case) undergo a single shift of their double bond. Then, another given number of randomly chosen molecules undergo metathesis. These two steps are iterated a given number of times, so that different overall and relative turnover numbers for both catalyst systems can be modeled (29).



**Fig. 3.** Boiling point distribution of  $\cdots$  olefins,  $\text{—}$  monoesters, and  $\text{--}$  diesters, and boiling point curve of the products. Simulated effect (A) of the ethylene/RME ratio near equilibrium, and (B) of the isomerization/metathesis steps per molecule.

The experimental product distribution for the example in Fig. 2 fits best with the simulated outcome for an average of 15 metathesis and 3.75 isomerization steps per olefin molecule (Fig. 2, simulated curves). This translates to catalyst turnover numbers of 30,000 for **Ru-1** and 7,500 for **IC-1**, which are impressive values for solvent-free reactions. Slight deviations of the calculated product distributions from those experimentally observed were to be expected: The multiply unsaturated fatty acids in RME release short-chain fragments and the saturated components cannot react, which explains the protruding signals of C16 and C18 esters and the increased integral and mean chain length of the monoester fraction.

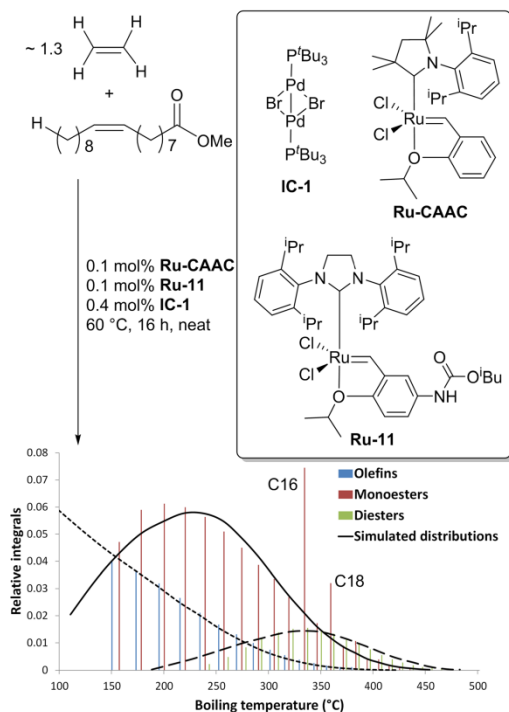
With all the necessary tools in hand, we investigated the isomerizing cross-metathesis of RME with ethylene. Figure 3A illustrates the predicted effect of the ethylene/RME ratio on the boiling point curve near equilibrium. None of the curves meet specifications at both middle and

high %-recovery. The median boiling temperature is too high at a 1:2 ethylene/RME ratio and too low at a 2:1 ratio. The curves for ratios around 1:1 are closest to the desired profile. The boiling behavior can be adjusted further by changing the number of isomerization and metathesis steps per molecule (Fig. 3B). Increasing the number of isomerizations at 15 metathesis steps per molecule, the product distributions change from irregular patterns with several chain-length maxima per fraction (< 10 isomerization steps) to increasingly broad, smooth product distributions around single maxima. At the same time, the amount of high-boiling long-chain compounds initially decreases, goes through a minimum at 10 isomerization steps per molecule, and then increases again. For an ethylene/RME ratio between 0.7:1 and 1.3:1, the boiling point curve is predicted to meet specifications at 10-30 isomerization and >7 metathesis steps per molecule.

Equipped with a link between the physical properties and an activity profile for the bifunctional catalyst, we sought suitable catalysts and reaction conditions. The best known isomerization catalysts (21, 27, 30-32) were incompatible with ruthenium metathesis catalysts, or deactivated by ethylene. **IC-1** was the sole catalyst to display sufficient activity, but only at ethylene pressures  $\leq 1$  bar.

Different metathesis catalysts were evaluated in combination with **IC-1**. Three Ru-NHC complexes (**Ru-5**, **Ru-7**, **Ru-11**) mediated the isomerizing metathesis of RME in the presence of ethylene and resulted in even product distributions with single maxima (29). However, they did not incorporate sufficient gaseous ethylene into the liquid product phase, resulting in overly long mean chain lengths. Specialized ethenolysis catalysts such as Grubbs/Bertrand's **Ru-CAAC** catalyst (34) did not promote the cross-metathesis of long-chain olefins, leading to the over-proportional formation of volatile olefins.

The solution was to combine **IC-1**, **Ru-CAAC**, and **Ru-11** into a mutually compatible, ternary system able to catalyze the isomerization, ethenolysis, and long-chain olefin cross-metathesis, respectively, and to run under a constant stream of ethylene at atmospheric pressure. By varying their relative amounts and optimizing reaction conditions, we obtained a biofuel with mean chain lengths of 12.3, 12.2 and 14.0 carbons for olefins, mono- and diesters. Its gas chromatogram is comparable to that simulated for a 1.3:1 ratio of ethylene/RME, with an average of 15 metathesis and 12 isomerization steps per substrate molecule. This is well within the targeted range.



**Fig. 4.** Isomerizing ethenolysis of RME. Conditions: 400 mmol RME, ethylene stream, **Ru-11**, **Ru-CAAC**, **IC-1**, neat, 60°C, 16 h.

To experimentally quantify the physical properties, 135 mL RME containing **IC-1** (1.24 g), **Ru-CAAC** (243 mg), and **Ru-11** (330 mg) was stirred under a stream of ethylene at 60°C for 16 h (Scheme 4). Distillation analysis in an EN ISO 3405 (35) apparatus furnished the boiling point curve depicted in Fig. 1. The product blend passed the ASTM D 6751 (36) boiling specification for biodiesel, since 90% distilled below 360°C. It also fulfilled all three specifications for petrodiesel fuels laid out in EN 590, namely 1) a recovery of <65% at 250°C, 2) of >85% at 350°C and 3) 95% at ≤360°C. The material had a sulfur content of <5 mg/kg, a viscosity of 2.12 mm<sup>2</sup>/s and a lubricity of 232 μm, all values well within the EN 590 specifications. The acid value of 0.360 mg KOH/g was below the threshold for pure biodiesel. The cloud and pour points, which are not explicitly specified, are significantly below 0°C and thus in a good range for unmodified fuel.

#### References and Notes:

1. Special Issue Sustainability and Energy. *Science* **315** (2007)

2. P. Gallezot, Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 1538–1558 (2012).
3. U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, Oils and fats as renewable raw materials in chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 3854–3871 (2011).
4. G. Knothe, J. V. Gerpen, Eds., *The Biodiesel Handbook, Second Edition* (AOCS Publishing, Urbana, Ill, 2nd edition., 2010).
5. CEN/TC 19, “Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods” (FN 590, European Committee for Standardization)
6. European Union, Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources, *OJL* **140**, 16–62 (2009).
7. G. Knothe, Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Process. Technol.* **88**, 669–677 (2007).
8. M. Lapuerta, O. Armas, J. Rodriguezfernandez, Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Prog. Energy Combust. Sci.* **34**, 198–223 (2008).
9. N. M. Ribeiro, A. C. Pinto, C. M. Quintella, G. O. da Rocha, L. S. G. Teixeira, L. L. N. Guarieiro, M. do Carmo Rangel, M. C. C. Veloso, M. J. C. Rezende, R. S. da Cruz, A. M. de Oliveira, E. A. Torres, J. B. de Andrade, The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review. *Energy Fuels* **21**, 2433–2445 (2007).
10. C. Bachler, S. Schober, M. Mittelbach, Simulated distillation for biofuel analysis. *Energy Fuels* **24**, 2086–2090 (2010).
11. F. Ma, M. A. Hanna, Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* **70**, 1–15 (1999).
12. M. Shahabuddin, A. M. Liaquat, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, M. Mofijur, Ignition delay, combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with biodiesel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **21**, 623–632 (2013).
13. P. Chen, U. Ibrahim, J. Wang, Experimental investigation of diesel and biodiesel post injections during active diesel particulate filter regenerations. *Fuel* **130**, 286–295 (2014).
14. X. He, A. Williams, F. Christensen, J. Burton, R. McCormick, Biodiesel impact on engine lubricant dilution during active regeneration of aftertreatment systems. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **4**, 158–178 (2011).
15. M. Mofijur, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, A. E. Atabani, M. Shahabuddin, S. M. Palash, M. A. Hazrat, Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **28**, 441–455 (2013).
16. M. Mittelbach, Fuels from oils and fats: Recent developments and perspectives. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **117**, 1832–1846 (2015).
17. Products obtained by conventional cross metathesis of RME do not meet the specifications of EN 590 (18).



18. R. E. Montenegro, M. A. R. Meier, Lowering the boiling point curve of biodiesel by cross-metathesis. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **114**, 55–62 (2012).
19. R. Höfer, Ed., Sustainable solutions for modern economies (RSC Publishing, Cambridge, UK, 2009), vol. 4 of RSC green chemistry series.
20. D. M. Ohlmann, N. Tschauder, J.-P. Stockis, K. Gooßen, M. Dierker, L. J. Gooßen. Isomerizing olefin metathesis as a strategy to access defined distributions of unsaturated compounds from fatty acids. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 13716–13729 (2012).
21. A. Behr, A. J. Vorholt, K. A. Ostrowski, T. Seidensticker, Towards resource efficient chemistry: Tandem reactions with renewables. *Green Chem.* **16**, 982–1006 (2014).
22. T. L. Lohr, T. J. Marks, Orthogonal tandem catalysis. *Nat. Chem.* **7**, 477–482 (2015).
23. A. S. Goldman, A. H. Roy, Z. Huang, R. Ahuja, W. Schinski, M. Brookhart, Catalytic Alkane Metathesis by Tandem Alkane Dehydrogenation-Olefin Metathesis. *Science* **312**, 256–261 (2006).
24. L. Porri, P. Diversi, A. Lucherini, R. Rossi, Catalysts derived from Ruthenium and Iridium for the ring-opening polymerization of cycloolefins. *Makromol. Chem.* **176**, 3121–3125 (1975).
25. M. B. France, J. Feldman, R. H. Grubbs, An Iridium-based catalyst system for metathesis/isomerization of acyclic olefins, including methyl oleate. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **11**, 1307–1308 (1994).
26. C. S. Consorti, G. L. P. Aydos, J. Dupont, Tandem isomerisation–metathesis catalytic processes of linear olefins in ionic liquid biphasic system. *Chem. Commun.* **46**, 9058–9060 (2010).
27. G. E. Dobreiner, G. Erdogan, C. R. Larsen, D. B. Grotjahn, R. R. Schrock, A one-pot tandem olefin isomerization/metathesis-coupling (ISOMET) reaction. *ACS Catal.* **4**, 3069–3076 (2014).
28. D. Sémeril, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, Imidazolium and Imidazolium Salts as Carbene Precursors or Solvent for Ruthenium-Catalysed Diene and Enyne Metathesis. *Adv. Synth. Catal.* **344**, 585–595 (2002).
29. See the Supplementary Material for full details.
30. F. Bouachir, B. Chaudret, F. Dahan, F. Agbossou, I. Tkatchenko, Preparation and stoichiometric and catalytic reactivity of hydrido organometallic Ruthenium complexes. X-ray crystal structure of  $[\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_7)_2]\text{BF}_4$ . *Organometallics* **10**, 455–462 (1991).
31. C. J. Rodriguez, D. F. Foster, G. R. Eastham, D. J. Cole-Hamilton, Highly selective formation of linear esters from terminal and internal alkenes catalysed by Palladium complexes of bis-(di-tert-butylphosphinomethyl)benzene. *Chem. Commun.* **15**, 1720–1721 (2004).
32. D. B. Grotjahn, C. R. Larsen, J. L. Gustafson, R. Nair, A. Sharma, Extensive isomerization of alkenes using a bifunctional catalyst: An alkene zipper. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9592–9593 (2007).

33. D. Gauthier, A. T. Lindhardt, E. P. K. Olsen, J. Overgaard, T. Skrydstrup, In situ generated bulky Palladium hydride complexes as catalysts for the efficient isomerization of olefins. Selective transformation of terminal alkenes to 2-alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7998–8009 (2010).
34. V. M. Marx, A. H. Sullivan, M. Melaimi, S. C. Virgil, B. K. Keitz, D. S. Weinberger, G. Bertrand, R. H. Grubbs, Cyclic alkyl amino carbene (CAAC) Ruthenium complexes as remarkably active catalysts for ethenolysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 1919–1923 (2015).
35. ISO/TC 28, “Petroleum products - Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure” (EN ISO 3405, International Organization for Standardization)
36. “Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels” (ASTM D 6751c, American Society for Testing and Materials).
37. Envantagc Inc., “Dragon SimDist”, <http://www.envantagc.com/analytical-software/envantagc-analytical-software/dragon-software/dragon-simdist/>.
38. A. B. Littlewood, *Gas Chromatography: Principles, Techniques, and Applications, Second Edition* (Academic Press, 1970).
39. P. Mamone, M. F. Grünberg, A. Fromm, B. A. Khan, L. J. Gooßen,  $[\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]_2$  as a Highly Active Isomerization Catalyst: Synthesis of Enol Esters from Allylic Esters. *Org. Lett.* **14**, 3716–3719 (2012).
40. V. Durà-Vilà, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, Reactivity studies of  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-X})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$  (X = Br, I) with CNR (R = 2,6-dimethylphenyl),  $\text{H}_2$  and alkyne. *J. Organomet. Chem.* **600**, 198–205 (2000).
41. V. Durà-Vilà, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, Insertion of  $\text{O}_2$  into a Pd(i)–Pd(i) dimer and subsequent C–O bond formation by activation of a C–H bond. *Chem. Commun.* **16**, 1525–1526 (2000).
42. F. Barrios-Landeros, B. P. Carrow, J. F. Hartwig, Autocatalytic Oxidative Addition of PhBr to  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  via  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2(\text{H})(\text{Br})$ . *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5842–5843 (2008).
43. A. Behr, D. Obst, A. Westfechtel, Isomerizing hydroformylation of fatty acid esters: Formation of  $\omega$ -aldehydes. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **107**, 213–219 (2005).
44. D. M. Ohlmann, L. J. Gooßen, M. Dierker, Regioselective Synthesis of  $\beta$ -Aryl- and  $\beta$ -Amino-Substituted Aliphatic Esters by Rhodium-Catalyzed Tandem Double-Bond Migration/Conjugate Addition. *Chem. – Eur. J.* **17**, 9508–9519 (2011).
45. Y. Yuki, K. Takahashi, Y. Tanaka, K. Nozaki, Tandem Isomerization/Hydroformylation/Hydrogenation of Internal Alkenes to n-Alcohols Using Rh/Ru Dual- or Ternary-Catalyst Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 17393–17400 (2013).
46. A. J. Rucklidge, G. E. Morris, D. J. Cole-Hamilton, Methoxycarbonylation of vinyl acetate catalysed by palladium complexes of bis(ditertiarybutylphosphinomethyl)benzene and related ligands. *Chem. Commun.* **9**, 1176–1178 (2005).
47. D. Quinzler, S. Mecking, Linear Semicrystalline Polyesters from Fatty Acids by Complete Feedstock Molecule Utilization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 4306–4308 (2010).

48. S. Manzini, D. J. Nelson, S. P. Nolan, A Highly Active Cationic Ruthenium Complex for Alkene Isomerisation: A Catalyst for the Synthesis of High Value Molecules. *ChemCatChem*. **5**, 2848–2851 (2013).
49. S. Manzini, J. A. Fernández-Salas, S. P. Nolan, From a Decomposition Product to an Efficient and Versatile Catalyst: The  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-indenyl})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  Story. *Acc. Chem. Res.* **47**, 3089–3101 (2014).

**Acknowledgments:** We thank NanoKat, the Collaborative Research Centre SFB/TRR 88 “3MET”, Carl Zeiss (RCR) and the DBU (fellowship to S.B.) for financial support, Umicore AG for the donation of chemicals and P. E. Podsiadly, J. Bartel and A. Bernhardt for technical assistance.

**Supplementary Materials:**

Materials and Methods

Supplementary Text

Figures S1-S32

Tables S1-S5

Movie S1

MatLab simulation file

References (37-49)

*Demonstrationsweiser Einsatz des neuen Kraftstoffes in einem Verbrennungsmotor*

Im Rahmen der Veröffentlichung der Ergebnisse sollte die Eignung des hergestellten Materials als Kraftstoff demonstriert werden. Entsprechende Versuchsmotoren hätten zwar zur Verfügung gestanden, allerdings nicht für Kraftstoffmengen von 100 mL. Apparativ war es nicht möglich, das Produkt im Litermaßstab herzustellen, außerdem wären die verwendeten homogenen Katalysatoren zu teuer gewesen. Dieselmotoren sind konstruktionsbedingt aufgrund der hohen Verdichtung bzw. des hohen Zylinderdrucks nicht beliebig klein erhältlich. Selbst relativ kleine Dieselmotoren mit Massen von 150 kg haben Hubräume von über 400 cm<sup>3</sup> und verbrauchen ca. 20 mL Diesel pro Minute. Der Betrieb dieser Motoren mit 100 mL Biokraftstoff hätte umfangreiche Modifikationen am Tanksystem notwendig gemacht.

Stattdessen wurden sogenannte Modell-Dieselmotoren aus dem Modellbaubereich verwendet. Diese Zweitaktmotoren arbeiten nach dem Dieselpinzip, d.h. Selbstzündung durch Kompression. Der Hubraum liegt in der Regel deutlich unter 10 cm<sup>3</sup>, wodurch ein Betrieb mit der geringen verfügbaren Kraftstoffmenge möglich ist. Die Kompression liegt statt bei ca. 25 bar wie bei normalen Dieselmotoren nur bei ca. 10 bar. Dieser Druck reicht zum Zünden von Dieselpkraftstoff allerdings nicht aus. Aus diesem Grund wird die Zündung in diesen Motoren durch Selbstentzündung von Diethylether im Verdichtungsschritt erreicht. Als Kraftstoff kommt in der Regel ein Gemisch aus 30 % Diethylether (Zündung), 30 % Petroleum oder Diesel (Energieträger), 30 % Zweitaktöl (Schmierung), sowie Isoamylnitrit (Zündvermittler, „Booster“) zum Einsatz.

Zum Betrieb des Motors, der mit einer Luftschaube ausgestattet war, wurde ein entsprechender Teststand konstruiert, der später zu Demonstrationszwecken mit Rädern versehen wurde (vgl. Kap. 7.1.6).

Die Treibstoffmischung wurde für den Betrieb mit dem hergestellten Biokraftstoff entsprechend angepasst. Da das Produkt eine augenscheinlich relativ gute Schmierfähigkeit besaß, wurde sowohl der Petroleumanteil, als auch 2/3 des Schmierölanteils durch das Produkt ersetzt. Außerdem sollte die Cetanzahl des hergestellten Kraftstoffs aufgrund der enthaltenen langkettigen Olefine und Ester relativ hoch liegen, weshalb auf einen Zusatz eines Zündvermittlers verzichtet wurde. Mit einem Gemisch von 60 % des hergestellten Materials, 30 % Diethylether und 10 % RME als Schmierstoff konnte der Motor stabil bei niedriger Drehzahl betrieben werden. Bei höherer Kraftstoffzufuhr entwickelte der so betriebene Motor genug Vorschub, um den mehrere Kilogramm schweren Teststand selbst ohne montierte

Räder zu bewegen. Mit montierten Rädern wurde zu Demonstrationszwecken eine kurze Testfahrt im Freien problemlos durchgeführt.

#### *Isomerisierende Ethenolyse weiterer industrieller Einsatzstoffe*

Im Anschluss an die Reaktionsoptimierung wurde die Anwendungsbreite der isomerisierende Ethenolyse weiter untersucht. Neben RME sollten sich theoretisch auch alle anderen ungesättigten Pflanzenölmethylester zur Herstellung von analogen Biokraftstoffen eignen. Von besonderem Interesse waren dabei Jatropaöl- und Tallölmethylester.

Jatropha, genauer *Jatropha curcas* oder die Purgiernuss ist eine Strauchpflanze, die hauptsächlich in tropischen Gebieten vorkommt. Die Pflanze verträgt wärmere klimatische Bedingungen, Trockenheit und nährstoffarme Böden und kann daher auch in Gegenden angebaut werden, die zum Anbau von Nahrungsmitteln ungeeignet sind. Aus den Samen kann durch Pressen oder Lösungsmittlextraktion das Jatropaöl gewonnen werden. Das Öl enthält ca. 63-90 % ungesättigte Fettsäureester, hauptsächlich der Ölsäure [18:1] und Linolsäure [18:2]. Jatropha und das entsprechende Öl sind unbehandelt giftig und stellen im Gegensatz zu Rapsöl keine direkte Konkurrenz zu Nahrungsmitteln dar.<sup>[208]</sup> Aufgrund dieser Eigenschaften wird Jatropha als alternative Energiepflanze insbesondere für den afrikanischen Markt betrachtet. In ländlichen Gegenden könnte der Anbau dieser klimatisch angepassten Pflanze so zur lokalen Treibstoffversorgung beitragen.<sup>[209]</sup>

Da Jatropaöl zum Zeitpunkt der Experimente kommerziell nicht in der benötigten kleinen Menge zur Verfügung stand, wurde gemäß der literaturbekannten Zusammensetzung ein synthetisches Jatropaöl aus den entsprechenden Fettsäuren hergestellt und mit Methanol verestert.

Tallöl ist ein Abfallstoff, der bei der Papierherstellung aus Hölzern durch Sulfataufschluss (Kraft-Prozess) aus den enthaltenen Harzen gebildet wird. Bezogen auf die Trockenmasse des eingesetzten Holzes werden ca. 2-4 % Tallöl gewonnen. Im Kraft-Prozess fällt die sogenannte Schwarzlauge an, aus der das Tallöl als Salz bzw. Tallseife entfernt wird. Durch erneutes Ansäuern der Tallseife wird das rohe, wasserunlösliche Tallöl freigesetzt und durch Zentrifugation abgetrennt. In diesem Zustand enthält rohes Tallöl ca. 40-50 % Harzsäuren, davon hauptsächlich Abietinsäure, 30-40 % Fettsäuren, meist Ölsäure und Linolsäure, sowie ca. 10 % neutrale unverseifbare Stoffe, die aus der Schwarzlauge ausgeschleppt wurden. Der Hauptbestandteil der neutralen Stoffe ist das  $\beta$ -Sitosterol (Abbildung 36).<sup>[210]</sup>

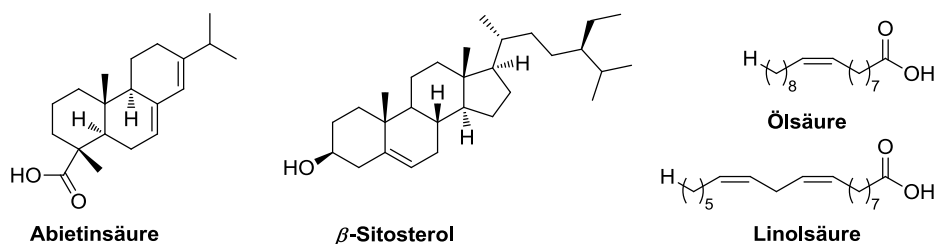


Abbildung 36. Hauptbestandteile von Tallöl.

In dieser Form wird Tallöl industriell nur in geringem Umfang angewendet, meist wird das Roh-Tallöl stattdessen durch fraktionierende Vakuumdestillation in Harzsäuren und Tallöl-Fettsäuren aufgetrennt. Bei der Vakuumdestillation werden allgemein fünf kommerzielle Produktgruppen unterschieden.<sup>[210]</sup> Der jeweilige Anteil der Produkte ist in Klammern angegeben.

- Tall-oil heads (TOH, 10 %): Leichtere Alkohole, Ester, Palmitinsäure und Diterpene.
- Tall-oil fatty acids (TOFA, 28 %): Über 90 % Fettsäuren und ca. 2 % Harzsäuren.
- Distilled tall-oil (DTO, 8 %): Fraktion mit weniger als 90 % Fettsäuren.
- Tall-oil rosin (TOR, 32 %): Harzsäuren mit weniger als 5 % Fettsäuren.
- Tall-oil pitch (TOP, 18 %): Destillationsrückstand von hauptsächlich β-Sitosterol, stark abhängig von Zusammensetzung des Roh-Tallöls.

Zur Untersuchung der Kompatibilität mit der isomerisierenden Ethenolyse wurden verschiedene industrielle Tallöldestillate verwendet (Tabelle 15).

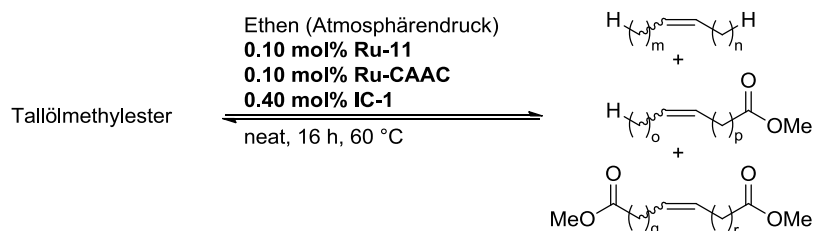
Tabelle 15. Eigenschaften der verwendeten Tallölprodukte.

Einsatzstoff	Resinoline BD 2	UCY 10	UCY TF2
Säurezahl (mg KOH/g)	192	194	195
Verseifungszahl (mg KOH/g)	196	196	198
Unverseifbare Bestandteile (%)	3	3	1.9
Freie Harzsäuren (%)	Keine Angabe	10	1.9
Freie Fettsäuren (%)	85	87	96
Iodzahl (g I <sub>2</sub> /100g)	130	Keine Angabe	153

Bei Resinoline BD 2 handelt es sich um ein von BASF zur Verfügung gestelltes Destillat mittlerer Qualität mit relativ hohem Anteil der unerwünschten Harzsäuren. UCY 10 ist ein vergleichbares Standardprodukt der Firma UCY Energy. Beide Produkte zählen zur Gruppe

der DTOs mit einem Fettsäuregehalt von <90 %. UCY TF2 ist ein höherwertiges TOFA-Produkt mit einem höheren Anteil freier ungesättigter Fettsäuren. Alle Öle wurden mit Methanol verestert und mit Ethen und dem **Ru-11/Ru-CAAC/IC-1** Katalysatorsystem umgesetzt (Tabelle 16).

Tabelle 16. Isomerisierende Ethenolyse kommerzieller Tallölmethylester.



Eintrag	Edukt (Methylester)	Av. MCL	Verteilung
1	Synth. Jatrophaöl	13.3	Homogen
2	Resinoline BD 2	12.9 <sup>a</sup>	Homogen
3	UCY 10	14.5 <sup>a</sup>	Inhomogen, vollständiger Umsatz
4	UCY TF2	14.1 <sup>a</sup>	Inhomogen, vollständiger Umsatz

a) Durch unvollständige Hydrierung und Signale von Verunreinigungen aus dem Startmaterial konnten die Werte der Diesterfraktion nicht vollständig bestimmt werden. Die angegebene av. MCL ist daher zu niedrig.

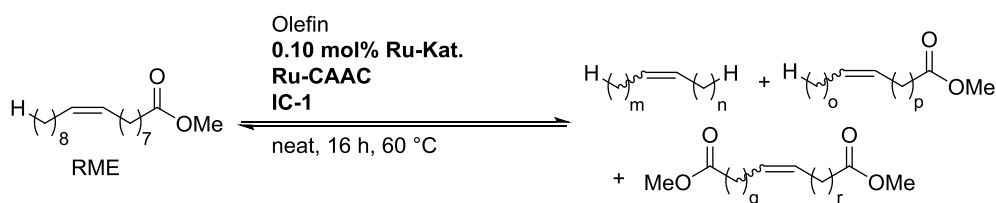
Mit dem Standardsystem konnten alle vier Einsatzstoffe mit Ethen zu breiten Produktverteilungen umgesetzt werden. Alle Produktgemische zeigten deutlich verkürzte Kettenlängen mit av. MCL im Bereich der sequenziellen isomerisierenden Ethenolyse (vgl. Kap. 4.3.5.2). Mit Jatrophaölmethylester wurde eine vollständig homogene Verteilung erreicht, deren mittlere Kettenlängen darauf hindeuten, dass das Produkt die Siedeanforderungen für Dieselkraftstoffe erfüllen könnte (Eintrag 1). Von den getesteten industriellen Produkten eignete sich Resinoline BD 2 Methylester ohne weitere Reinigung für die isomerisierende Ethenolyse (Eintrag 2). Die Umsetzung der UCY-Produkte, insbesondere des theoretisch reineren TF2 ergab nur inhomogene Produktverteilungen (Einträge 3, 4). Die isomerisierende Ethenolyse wurde allerdings in keinem Fall komplett inhibiert, eine geringe Modifikation des Katalysatorsystems oder ein vorgeschalteter Reinigungsprozess sollten daher zu Produktgemischen mit gleichmäßig verteilten Kettenlängen führen.

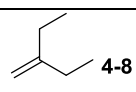
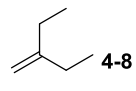
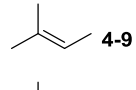
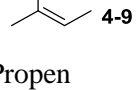
#### *Isomerisierende Metathese mit anderen kurzkettigen Olefinen*

Außerdem wurde die Kompatibilität des optimierten Katalysatorsystems mit weiteren olefinischen Reaktionspartnern überprüft. Dies war insbesondere deshalb von Interesse, da

das zuvor getestete Katalysatorsystem der isomerisierenden Hexenolyse bei Einsatz insbesondere kürzerkettiger Olefine versagte (vgl. Kap. 4.3.3). Dabei wurden in Abstimmung mit der Umicore AG & Co. KG speziell Propen und 1-Buten untersucht, die bei einer industriellen Umsetzung des Prozesses potentielle Reaktionspartner wären. Außerdem wurde gezielt untersucht, ob sich durch Einsatz kurzer, verzweigter Olefine Produktgemische mit verzweigten Kohlenstoffketten erzeugen lassen. Diese haben einen niedrigeren Gefrierpunkt als ihre linearen Derivate und könnten somit den Cloudpoint, also die Temperatur, bei der die Mischung bei Abkühlung ausflockt, erniedrigen. Der Cloudpoint ist in der Norm EN 590 zwar standardmäßig nicht spezifiziert, ist jedoch bei Einsatz von Dieselmotorkraftstoff im Winter ein wichtiges Qualitätskriterium. Die Messung des Cloudpoints des hergestellten Produkts war allerdings nicht erfolgreich, da die hergestellte Probe zu dunkel für das Messgerät war. Tabelle 17 zeigt die untersuchten Reaktionspartner.

Tabelle 17. Isomerisierende Metathese von RME mit kurzkettigen Olefinen.



Eintrag	Olefin	Ru-Kat.	Ru-CAAC (mol%)	IC-1 (mol%)	Av. MCL und Verteilung
1	1.0 eq.  4-8	<b>Ru-11</b>	-	0.1	Homogen <sup>a</sup>
2	1.0 eq.  4-8	<b>Ru-1</b>	-	0.1	homogen <sup>a</sup>
3	1.0 eq.  4-9	<b>Ru-11</b>	-	0.1	Fast homogen <sup>a</sup>
4	1.0 eq.  4-9	<b>Ru-1</b>	-	0.1	homogen <sup>a</sup>
5	6 bar Propen	<b>Ru-11</b>	0.1	0.4	11.2, homogen
6	6 bar Propen	<b>Ru-11</b>	-	0.4	11.9, homogen
7	2 bar 1-Buten	<b>Ru-11</b>	0.1	0.4	12.1, homogen
8	2 bar 1-Buten	<b>Ru-11</b>	-	0.4	12.3, homogen

a) Aufgrund der enthaltenen Vielzahl von Konstitutionsisomeren auch nach Hydrierung lässt sich keine mittlere Kettenlänge angeben.

Mit RME und **4-8** ließen sich sowohl mit **Ru-11**, als auch dem zuvor verwendeten **Ru-1** vollständig homogene Produktverteilungen erzeugen (Einträge 1, 2). Abbildung 37



verdeutlicht anhand eines unbearbeiteten Gaschromatogramms, dass die Konstitutionsisomere hauptsächlich in der Olefinfraktion erhalten wurden.

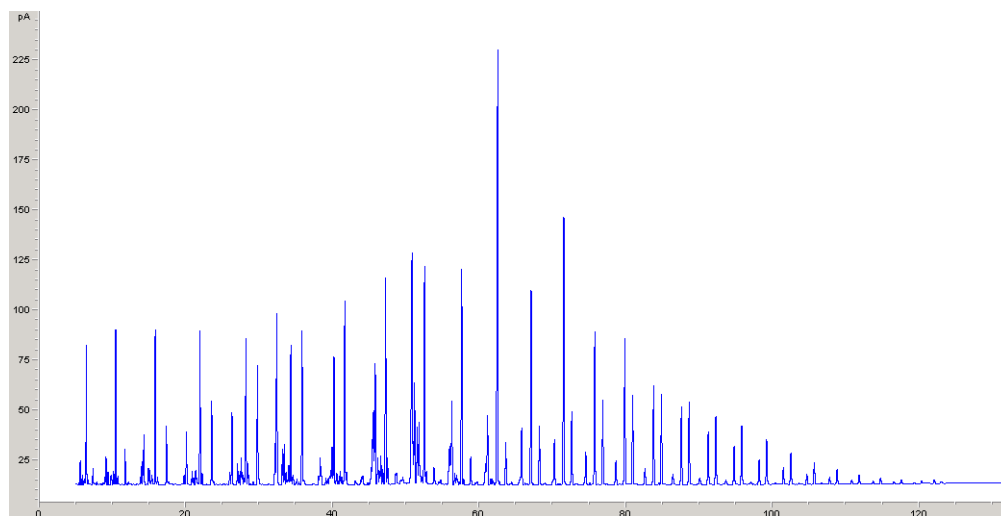


Abbildung 37. Gaschromatogramm von Tabelle 17, Eintrag 1 nach Hydrierung.

Dies zeigt, dass sich die Reaktion erneut nicht vollständig im Gleichgewicht befand, die Beobachtung kann aber auch auf eine unterschiedliche Selektivität der Katalysatoren gegenüber internen Doppelbindungen mit drei Kohlenstoffresten zurückzuführen sein. Mit **4-9** ergaben sich ebenfalls breite Verteilungen, allerdings wurde mit **Ru-1** eine geringfügig gleichmäßigere Form erhalten (Einträge 3, 4).

Die Umsetzung von RME mit Propen und 1-Buten gelang mit dem **Ru-11/Ru-CAAC/IC-1** Katalysatorsystem. In Gegenwart von **Ru-CAAC** wurde in beiden Fällen wie bereits in der isomerisierenden Ethenolyse eine kleinere mittlere Kettenlänge erhalten, als ohne den Katalysator (Einträge 5-8). Sowohl Propen, als auch 1-Buten führten zu insgesamt noch deutlich niedrigeren mittleren Kettenlängen, als Ethen (Einträge 5-8; Av. MCL mit Ethen beträgt 12.7). In beiden Fällen wurde die Diesterfraktion praktisch komplett abgebaut und die verbleibenden Fraktionen entsprechend stark zu niedrigen Retentionszeiten bzw. Kettenlängen verschoben (Abbildung 38). Zum Vergleich können die charakteristischen Signale der Monoester  $C_{16}$  und  $C_{18}$  herangezogen werden, die sonst die Verteilung überragen.

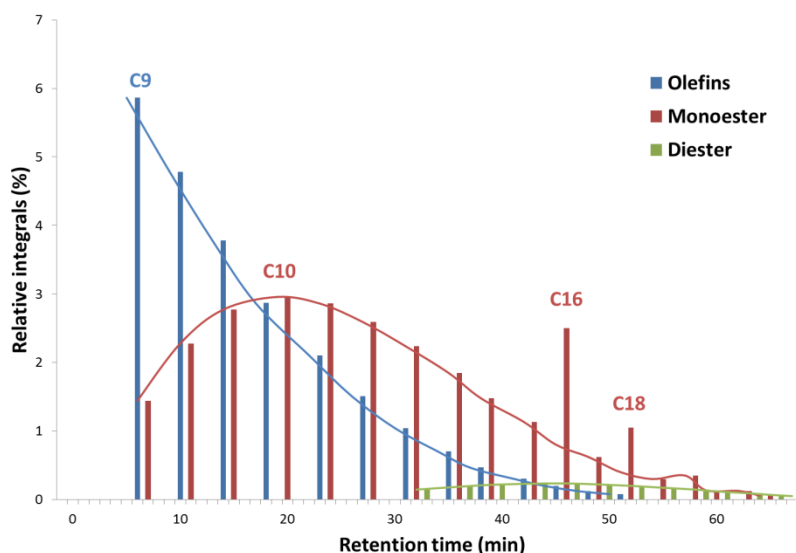


Abbildung 38. Produktverteilung nach isom. Metathese von RME mit 2-Buten.

Diese Reaktion entspricht somit in etwa dem Gegensatz der isomerisierenden Metathese unter Vakuum, wie sie von Ohlmann durchgeführt wurde.<sup>[121]</sup> In dessen Reaktion wurden die entstehenden leichtflüchtigen Olefine kontinuierlich unter Feinvakuum aus der Reaktionslösung entfernt. Die Produktmischung enthielt dadurch fast ausschließlich die Dicarboxylate.

Die extreme Verschiebung selbst im Vergleich zur analogen Reaktion mit Ethen bei 6 bar Druck deutet darauf hin, dass das Katalysatorsystem in Gegenwart von Propen und 1-Buten aktiver ist, vermutlich durch höhere Stabilität und geringere Zersetzung der intermediären Alkylidenspezies. Aus diesem Grund werden Fettsäurederivate in vielen Fällen auch nicht direkt mit Ethen, sondern mit längeren  $\alpha$ -Olefinen wie Propen oder 1-Buten verkürzt, wenn das Produkt nicht ausschließlich  $\alpha$ -Olefine erhalten muss.<sup>[196]</sup> Die Eignung dieser Reaktionen zur Herstellung eines Kraftstoffes ist jedoch fraglich; die Siedepunktkurve würde bei einem zu niedrigen IBP beginnen und im Bereich der Hochsieder wäre zu wenig Material vorhanden. Die hohe katalytische Aktivität würde allerdings eine einfache Einstellung der Produktverteilung durch Variation des Drucks bzw. der Dosierung der entsprechenden  $\alpha$ -Olefine ermöglichen. Bei entsprechend verminderter Menge Propen oder 1-Buten könnten so kurze Olefinschnitte oder Leichtbenzine erzeugt werden, die weitgehend frei von hochsiedenden Diestern wären.

*Herstellung von Schmierstoffen durch isomerisierende Metathese*

Die gegenteilige Anwendung der isomerisierenden Metathese besteht in der Synthese von Ölen und Schmierstoffen mit möglichst hohem Siedepunkt und großen Kettenlängen. Insbesondere die Esterfraktionen würden dafür in Frage kommen. Unterschiedliche Arten von Estern werden seit Mitte des letzten Jahrhunderts als Schmierstoffe verwendet, das Hauptanwendungsgebiet liegt in stark belasteten Bauteilen oder der Hochtemperaturschmierung. Ester haben aufgrund ihrer guten Fließeigenschaften bei Kälte und der gleichzeitig guten Schmierfähigkeit bei hohen Temperaturen einen Vorteil gegenüber klassischen Ölen. In der Luftfahrt werden seit den 1960er Jahren praktisch ausschließlich synthetische Ester zur Schmierung eingesetzt, da Mineralöle selbst mit Additiven den extremen Anforderungen nicht gewachsen sind.<sup>[211]</sup> Auch in der Verlustschmierung, bei der das Schmiermittel in die Umwelt gelangt, kommen vermehrt biologisch abbaubare Ester zum Einsatz. Im Gegensatz zu gewöhnlichen synthetischen Schmierstoffen, die meist auf polymerisierten  $\alpha$ -Olefinen (engl. *poly alpha olefins*, PAO) basieren, zeichnen sich Ester durch mehrere Eigenschaften aus:

- Biologische Abbaubarkeit
- Siedepunkt und Dampfdruck: Durch die Estergruppe weisen die Moleküle eine höhere Polarität und damit einen höheren Siedepunkt auf. Ester haben somit bei vergleichbarer molarer Masse einen geringeren Dampfdruck als reine Kohlenwasserstoffe.
- Schmierfähigkeit: Die polare Estergruppe kann attraktive Wechselwirkungen mit Metalloberflächen eingehen und ordnet dadurch die Estermoleküle als molekularen Film auf der Metalloberfläche an. Die Schmierfähigkeit und die mechanischen Belastungsgrenzen werden dadurch erhöht. Dieser Effekt tritt in abnehmender Stärke besonders bei sauerstoffhaltigen Gruppen wie COOH, CHO, OH und COOMe auf.<sup>[212]</sup>
- Dispersionsfähigkeit: Polare Ester sind in der Lage, Abbauprodukte des Schmieröls zu lösen oder zu dispergieren, was die Bildung von Schlämmen vermeidet.

Durch die Vielfalt strukturell unterschiedlicher Ester ergeben sich breit einstellbare physikalische Eigenschaften. Abbildung 39 zeigt die kommerziell gebräuchlichsten Typen von Estern in Schmierstoffen und deren Eigenschaften.<sup>[213,214]</sup>

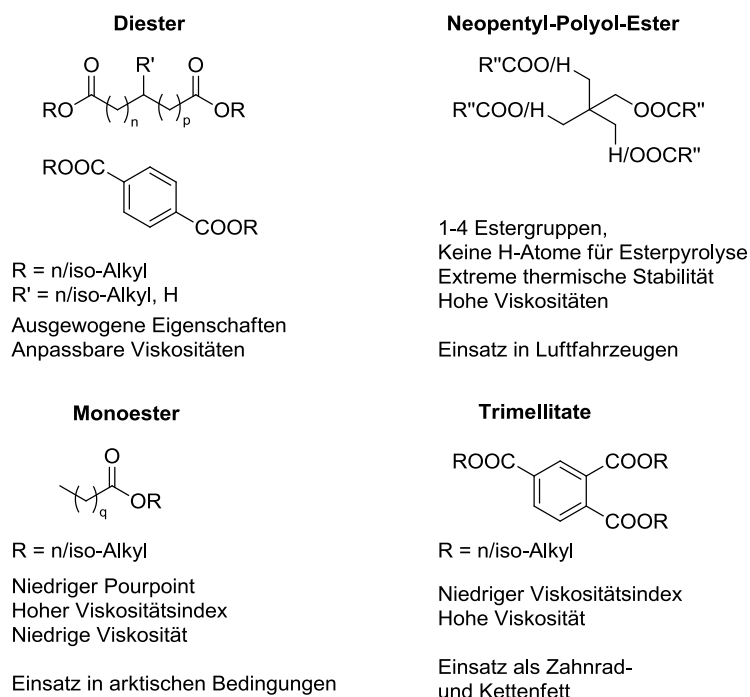
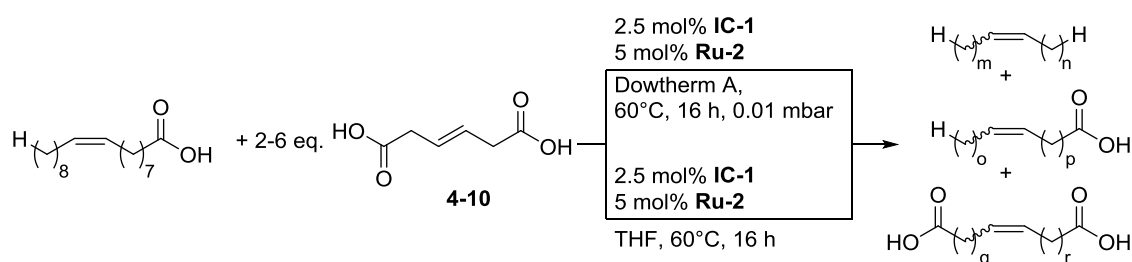


Abbildung 39. Gebräuchliche Typen von Estern in Schmierstoffen.

Durch Variation der Alkohole lassen sich die Eigenschaften der Stoffe noch weiter einstellen. Beispielsweise bewirken lineare Alkylreste hohe Viskositäten und Viskositätsindices, aber gleichzeitig einen hohen Schmelzpunkt. Mit steigender Verzweigung der Alkohole sinkt der Schmelzpunkt dagegen ab und die Viskosität verschlechtert sich.

Industriell werden diese Ester einzeln in reiner Form synthetisch dargestellt und anschließend gemischt, um die physikalischen Eigenschaften des Endprodukts einstellen zu können. Die isomerisierende Metathese könnte einen Weg eröffnen, die entsprechenden Gemische von Mono- und Diestern direkt aus einfachen Startmaterialien herzustellen. Prinzipiell stehen dafür zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Entweder müssen die unerwünschten Olefine kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, oder die Startmaterialien müssen so gewählt werden, dass nur eine geringe Menge Olefine entsteht. Beide Varianten wurden von Ohlmann und Gooßen bereits an den freien Carbonsäuren untersucht (Schema 27).<sup>[121]</sup>



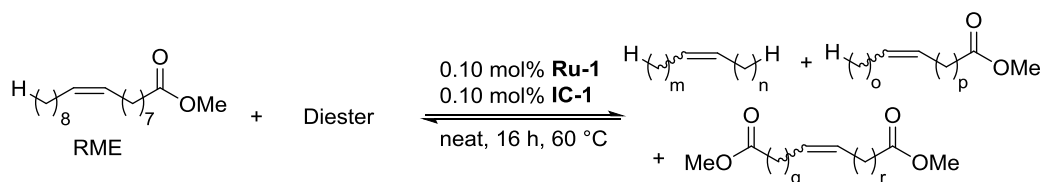
Schema 27. Umsetzung von Ölsäure mit 3-(*E*)-Hexendisäure (**4-10**).

Bei diesen Reaktionen wurde eine Dicarbonsäure als Reaktionspartner im Überschuss eingesetzt. Der mengenmäßige Anteil der jeweiligen Produktklasse im Gleichgewicht wird nur von dem Verhältnis der Kettenenden (unfunktionalisiert oder Estergruppe) der einzelnen Substanzklassen bestimmt. Beispielsweise beträgt das Verhältnis von Olefinen:Monoestern:Diestern bei der isomerisierenden Selbstmetathese  $(0.5 \cdot 0.5) : (0.5 \cdot 0.5 \cdot 2) : (0.5 \cdot 0.5) = 1:2:1$ , bei der isomerisierenden Metathese mit einem Äquivalent eines Olefins dagegen  $(\frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4}) : (\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} \cdot 2) : (\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4}) = 9:6:1$ . Durch die entsprechende Wahl des Reaktionspartners konnte die Olefinverteilung sowohl rein statistisch zurückgedrängt, als auch im Vakuum entfernt werden. Anstelle von THF wurde in diesem Fall ein hochsiedendes Lösungsmittelgemisch verwendet. Als Produkt der Reaktion unter Vakuum wurden jedoch nicht nur Di- sondern auch Monocarboxylate erhalten, was darauf hindeutet, dass die Olefine entweder nicht vollständig entfernt werden konnten oder die Reaktion deutlich vor Einstellung des Gleichgewichts zum Erliegen kam. Bei einer vollständigen Entfernung aller Olefine und einer derweilen weiter ablaufenden isomerisierenden Metathese wäre eine vollständige Umsetzung der Monoester zu Diestern zu erwarten gewesen.

In Anlehnung an diese Arbeiten wurde die isomerisierende Selbstmetathese von RME mit **IC-1** und **Ru-1** bzw. **Ru-11** unter Vakuum unter lösungsmittelfreien Bedingungen durchgeführt, allerdings konnte in keinem Fall eine signifikant verkleinerte Olefinfraktion beobachtet werden.

Ob die vergleichsweise sehr niedrige Katalysatorbeladung oder die aus apparativen Gründen verkürzte Reaktionszeit für dieses Ergebnis verantwortlich war, wurde nicht weiter untersucht. Sowohl im Labor, als auch in einer möglichen technischen Anwendung ist eine Reaktionsführung unter Vakuum und ein gleichzeitiges Entfernen größerer Substanzmengen aufwändig und fehleranfällig. Stattdessen wurde versucht, unter lösungsmittelfreien Bedingungen mit vergleichsweise niedriger Katalysatorbeladung Gemische mit hohem Esteranteil und später auch einer hohen mittleren Kettenlänge zu erzeugen. Zunächst wurde die Umsetzung von RME mit Diestern mit geringer molarer Masse und dem Katalysatorsystem der isomerisierenden Hexenolyse untersucht (Tabelle 18).

Tabelle 18. Isomerisierende Metathese von RME mit verschiedenen Diestern.

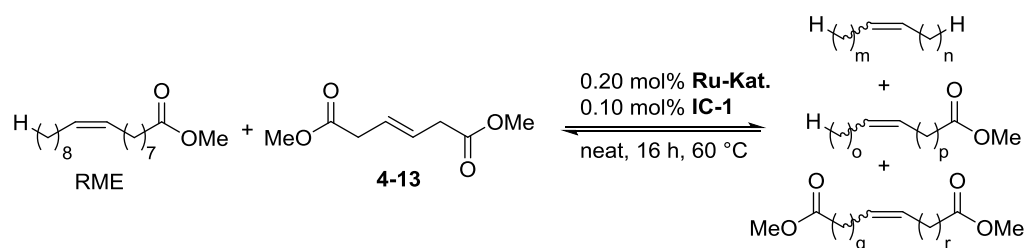


Eintrag	Diester	Beobachtung
1	 <b>4-11</b>	Isomerisierende Metathese vollständig, <b>4-11</b> nimmt nicht teil
2	 <b>4-12</b>	Isomerisierende Metathese vollständig, <b>4-12</b> nimmt nicht teil
3	 <b>4-13</b>	Verteilung homogen, Anteil der Diesterfraktion leicht erhöht, <b>4-13</b> nur unvollständig umgesetzt

Reaktionsbedingungen: 5.00 mmol RME, 5.00 mmol Diester, 0.10 mol% **Ru-1**, 0.10 mol% **IC-1**, neat, 60 °C, 16 h.

Itaconsäuredimethylester (**4-11**), der im Idealfall verzweigte Produkte mit niedrigerem Pourpoint erzeugen würde, nahm an der Reaktion nicht teil, die Produktverteilung entsprach der der isomerisierenden Selbstmetathese (Eintrag 1). Fumarsäuredimethylester (**4-12**) wurde ebenfalls nicht umgesetzt (Eintrag 2). Dies entspricht den früheren Beobachtungen, dass die isomerisierende Metathese mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern deutlich schlechter verläuft oder sogar inhibiert wird.<sup>[121]</sup> Befindet sich die Doppelbindung des Diesters dagegen nicht in Konjugation, entsteht eine homogene Produktverteilung, bei der der Stoffmengenanteil der Diester erhöht ist (Eintrag 3). Das Verhältnis von Olefinen, Mono- und Diestern betrug in diesem Fall 0.46:1.63:1.00, die av. MCL lag bei 15.9 (jeweils ohne nicht umgesetzten **4-13**). Der verwendete 3-(*E*)-Hexendisäuremethylester (**4-13**) wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen allerdings nur unvollständig umgesetzt.

Mit diesem Modellsubstrat wurde anschließend ein Katalysatorsystem für die isomerisierende Kreuzmetathese von RME mit Diestern gesucht (Tabelle 19).

Tabelle 19. Katalysatoren für die isomerisierende Metathese von RME mit **4-13**.


Eintrag	Ru-Kat.	Av. MCL	<b>4-13</b> vollständig umgesetzt
1	<b>Ru-1</b>	16.3 <sup>a</sup>	Nein
2	<b>Ru-2</b>	15.1	Ja
3	<b>Ru-6</b>	15.0	Ja
4	<b>Ru-7</b>	14.9	Ja
5	<b>Ru-8</b>	15.1	Ja
6	<b>Ru-9</b>	15.4	Ja
7	<b>Ru-10</b>	16.3 <sup>a</sup>	Nein
8	<b>Ru-11</b>	15.0	Ja
9	<b>Ru-12</b>	15.2	Ja
10	<b>Ru-14</b>	15.5	Ja

Reaktionsbedingungen: 3.75 mmol RME, 1.25 mmol **4-13**, 0.20 mol% **Ru-Kat.**, 0.10 mol% **IC-1**, neat, 60 °C, 16 h. a) Nicht umgesetztes **4-13** wurde zur Berechnung der Kettenlängen nicht berücksichtigt.

Mit allen getesteten Rutheniumkatalysatoren wurden homogene Produktverteilungen erhalten. Mit **Ru-1** und **Ru-10** wurde der eingesetzte 3-(*E*)-Hexendisäuremethylester (**4-13**) nur unvollständig umgesetzt, die ansonsten homogenen Verteilungen enthielten herausragende Signale des Diesters **4-13** (Einträge 1, 7). Die durchschnittlichen mittleren Kettenlängen aller vollständig abgelaufenen Reaktionen lagen nahe am rechnerisch erwarteten Wert von 15.3, alle Produkte entsprachen also näherungsweise dem Gleichgewichtszustand. Im Gegensatz zur isomerisierenden Hexenolyse sind die Abweichungen zwischen experimentellen und theoretisch erwarteter mittleren Kettenlänge hier geringer. Die mittleren Kettenlängen bei unvollständig umgesetztem **4-13** lagen erwartungsgemäß höher. Das Verhältnis der jeweiligen Produktklassen betrug in allen vollständig abgelaufenen Reaktionen ca. 0.4:1.5:1, die Stoffmengenanteile waren deutlich zugunsten der Diester verschoben.

Da alle Produktverteilungen mit Ausnahme der Einträge 1 und 7 praktisch identisch waren, wurden diese Reaktionsmischungen vereinigt, hydriert und die Viskositäten bei erhöhter Temperatur vermessen (Tabelle 20).

Tabelle 20. Gemessene Viskositäten der hydrierten Produktgemische.

Probe	Produkt aus	Dynamische Viskosität <sup>a</sup> bei 130 °C (mPa*s)
1	ISM im Vakuum	1.72
2	ICM mit <b>4-13</b>	1.56

a) Gemessen nach DIN EN ISO 3219 bei 130 °C, Scherrate 5500 s<sup>-1</sup>.

Das Produkt der ISM von RME im Vakuum weist dabei eine geringfügig größere dynamische Viskosität auf, als die Probe der ICM. Der höhere Esteranteil der Probe 2 ist also nicht ausreichend, um die Auswirkungen der geringeren mittleren Kettenlänge zu kompensieren. Maßgeblich verantwortlich für die Viskosität ist die gesamte Kettenlänge. Die gemessenen Werte liegen noch deutlich unter den Viskositäten kommerzieller Motoröle, die bei 150 °C noch zwischen 2.9 und 3.5 mPa\*s aufweisen.<sup>[215]</sup> Ein möglicher Ausweg besteht darin, anstelle der Methylester längerkettige und ggf. verzweigte Alkylester einzusetzen, wie sie auch in kommerziellen Schmiermitteln verwendet werden.

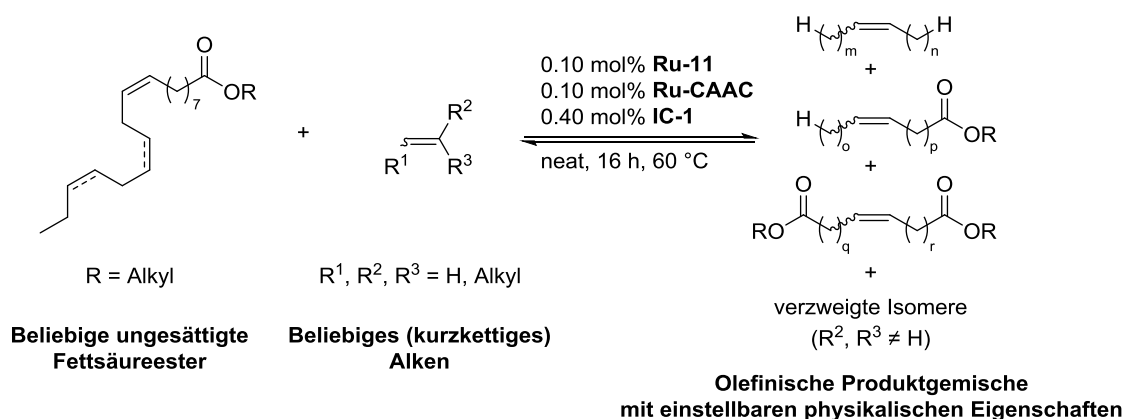
Die isomerisierende Selbstmetathese von Neopentyleat lieferte ein homogenes Produktgemisch, dessen Einzelkomponenten deutlich erhöhte Siedepunkte besaßen. Neopentylester besitzen den Vorteil, dass keine Wasserstoffatome in der Position für die thermische Esterpyrolyse zur Verfügung stehen. Dies bewirkt eine höhere thermische Stabilität der Produkte.



#### 4.1 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in zwei Teilprojekten neue katalytische Verfahren zur Valorisierung von Carbonsäurederivaten entwickelt. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Synthese von Biokraftstoff aus Fettsäureestern.

Im ersten Teilprojekt gelang es, über mehrere Entwicklungsstufen eine lösungsmittelfreie isomerisierende Ethenolyse von Pflanzenölestern zu entwickeln, mit der Produktgemische mit genau definierten physikalischen Eigenschaften erzeugt werden können (Schema 28).



Schema 28. Isomerisierende Kreuzmetathese zur Herstellung von Biokraftstoff aus RME und Ethen (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H).

Das Verfahren demonstriert eindrucksvoll die generelle Machbarkeit und das allgemeine Konzept einer Umwandlung von natürlich vorkommenden, nachwachsenden Ressourcen in einen Biokraftstoff, der die Anforderungen an kommerziellen Diesel erfüllt. Die Reaktion von Pflanzenölestern mit Alkenen verläuft mit minimalem Energiebedarf, maximaler Atomeffizienz, ohne Lösungsmittel und praktisch abfallfrei und folgt somit den Prinzipien der grünen Chemie.

Die übergeordnete Herausforderung des Projekts lag darin, vorgegebene makroskopische Produkteigenschaften mit der chemischen Zusammensetzung des Multikomponentengemischs in Zusammenhang zu setzen. Basierend auf dieser angestrebten Zusammensetzung des Produkts musste wiederum gezielt das Aktivitätsprofil des ternären Katalysatorsystems abgestimmt werden.

Zunächst wurde ein Katalysatorsystem zur Umsetzung von Rapsölmethylester in ein homogen verteiltes Gemisch aus Olefinen, Mono- und Diestern identifiziert. Unter lösungsmittelfreien Bedingungen konnte RME mit nur jeweils 0.05 mol% des Isomerisierungskatalysators [Pd(μ-Br)(<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>P)]<sub>2</sub> und des NHC-Metathesekatalysators Umicore

M42 (**Ru-1**) erfolgreich umgesetzt werden. Durch Zusatz kurzkettiger Olefine als Kreuzmetathesepartner wurden dann die Kettenlängen der olefinischen Produkte verkürzt. Dabei diente zunächst das leicht zu dosierende 1-Hexen als Modellsubstrat. Die erhaltenen homogenen Produktgemische wurden mithilfe einer GC-basierten Simulationsmethode auf ihre Siedeeigenschaften untersucht. Im Vergleich zur nicht isomerisierenden Metathese mit einer ungleichmäßigen Siedepunktkurve im Bereich von 230 bis 370 °C konnte durch isomerisierende Kreuzmetathese von RME mit 1-Hexen eine schrittweise Absenkung der mittleren Siedetemperatur des Produkts erreicht werden. Die isomerisierende Metathese eines 1:1 Gemischs von RME und 1-Hexen lieferte bereits ein Produkt, dessen Siedeeigenschaften nahe an denen kommerziellen Diesels lagen. Diese Mischung verfehlte allerdings die spezifizierten Anforderungen an das Siedeverhalten über 360 °C um ca. 2 °C.

Zum genaueren Verständnis der Reaktion wurde eine numerische Simulation entwickelt, die es ermöglichte, einen Zusammenhang zwischen katalytischen Parametern und der chemischen Zusammensetzung des Produktgemischs herzustellen. Mithilfe dieser Simulationsmethode konnten erstmals die relativen Geschwindigkeiten und die TON der beiden Teilreaktionen einzeln bestimmt werden. Basierend auf der Simulation wurde eine Methode entwickelt, die die Vorhersage des Siedeverlaufs aus simulierten Produktverteilungen ermöglicht. Dadurch konnte eine direkte Verknüpfung zwischen den Parametern des Katalysatorsystems und den physikalischen Eigenschaften des Produkts hergestellt werden. Mit dieser wurden anschließend die Anforderungen an Produktverteilung und Katalysatorsystem berechnet, die notwendig waren, um die strengen Anforderungen an den Siedeverlauf zu erfüllen.

Basierend auf diesen Vorhersagen wurde dann die isomerisierende Ethenolyse von RME entwickelt, zunächst als zweistufiges Verfahren mit vorgelagerter Ethenolyse, danach als einstufige isomerisierende Metathese mit Ethenolyse. Das optimierte und in Kooperation mit der Umicore AG & Co. KG patentierte Katalysatorsystem besteht aus dem Isomerisierungskatalysator  $[\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{tBu}_3\text{P})]_2$  (0.40 mol%), dem gegenüber Ethen stabilen Metathesekatalysator Umicore M73 SIPr (**Ru-11**, 0.10 mol%), sowie Bertrands hoch spezialisiertem Ethenolysekatalysator **Ru-CAAC** (0.10 mol%). Das Verfahren erlaubt die Umsetzung von RME unter einem konstanten Strom von Ethen bei nur 60 °C und Atmosphärendruck. Dabei entsteht ein präzise definiertes Gemisch aus Olefinen, Mono- und Diestern mit gleichmäßig verteilten Kettenlängen. Die TONs von Metathese- und Isomerisierungsreaktion betragen 15000 bzw. 3000, was für lösungsmittelfreie Reaktionen in Gegenwart von Ethen gute Werte darstellt.

Das erhaltene Produkt erfüllt im Gegensatz zu klassischem Metathesekraftstoff auch in reiner Form die strengen Anforderungen der Norm EN 590 an den Siedeverlauf automobiler Dieselmotoren (Abbildung 40).

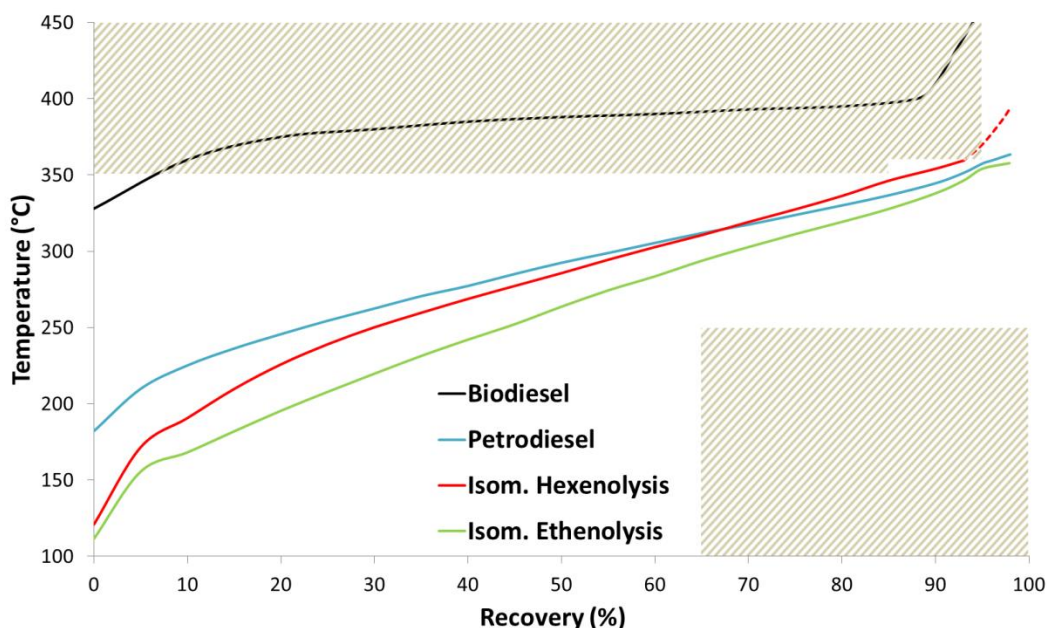


Abbildung 40. Siedepunktkurven von Biodiesel, Diesel und den hergestellten Kraftstoffen. Bereiche außerhalb der Spezifikationen sind schraffiert dargestellt.

Die Reaktion toleriert kommerziellen RME ohne besondere Vorbehandlung und andere ungesättigte industrielle Fettsäureprodukte wie Jatropa- oder Tallölmethylester. Neben Ethen, das nachhaltig beispielsweise aus Zuckerrohr gewonnen werden kann, werden auch andere industriell etablierte Alkene wie Propen, 1-Buten, sowie verzweigte C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Alkene mit hoher Effizienz umgesetzt.

Der hergestellte Biokraftstoff wurde auf relevante physikalische Eigenschaften untersucht und erfüllte in allen Fällen die Spezifikationen der Normen für Dieselmotoren und Biodiesel. Im Rahmen eines Demonstrationsversuchs wurde ein Miniatur-Selbstzündermotor erfolgreich mit dem synthetisierten Produkt betrieben.

Der nächste Schritt in der Entwicklung dieser isomerisierenden Ethenolyse besteht in der Suche nach einem heterogenen Verfahren zur kontinuierlichen Umsetzung der Einsatzstoffe. Durch eine Abstimmung der Eduktströme könnte in einem entsprechend ausgelegten Reaktor ein physikalisch genau definiertes Produkt erzeugt werden. Technisch wurde beispielsweise bereits in den 1970er Jahren die Verwendung von Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit R<sub>4</sub>Sn als Aktivator zur heterogenen Metathese von Methyloleat gezeigt.<sup>[216]</sup> Im Rahmen der Forschung, die zum Phillips Triolefin Prozess führte, wurden außerdem weitere Katalysatoren entwickelt. Neben

$\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  zählen heute  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  und insbesondere  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  zu den kommerziell am häufigsten verwendeten Metathesekatalysatoren.<sup>[217]</sup> Unter diesen zeichnet sich  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  durch seine geringe Anfälligkeit gegenüber Katalysatorgiften bei hoher Arbeitstemperatur aus. Als Nachteil dieses Katalysators wird seine Neigung zu unerwünschten Isomerisierungen genannt.

Für die Entwicklung einer heterogenen isomerisierenden Ethenolyse von RME würde sich daher ein  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ -System anbieten. Abhängig von der Modifikation des Trägermaterials ist dessen Isomerisierungsaktivität einstellbar. Alternativ könnte wie im Phillips Triolefin Prozess ein zweiter Katalysator für die Isomerisierung zugegeben werden. Industriell wird in diesem Prozess beispielsweise MgO dem  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  zugesetzt, um die Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten zu vermitteln.

Allerdings sollte auch  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht werden, da dieser Katalysator durch die niedrigeren benötigten Temperaturen (bis 100 °C) weniger zur Bildung von Konstitutionsisomeren und eine höhere Kompatibilität mit funktionellen Gruppen aufweist.<sup>[218]</sup>

## 5 C-N Bindungsknüpfung an aromatischen Carbonsäuren

### 5.1 Einleitung

#### 5.1.1 Regiospezifische C-N-Bindungsknüpfung an aromatischen Carbonsäuren

Aromatische Nitroverbindungen und Amine haben eine lange Tradition in der industriellen organischen Chemie und sind wichtige Ausgangsstoffe in der chemischen Wertschöpfungskette. Wichtige Einsatzbereiche sind die Synthesen von Farb-, Kunst- und Sprengstoffen, Pigmenten, Pharmazeutika und Agrochemikalien.<sup>[219]</sup>

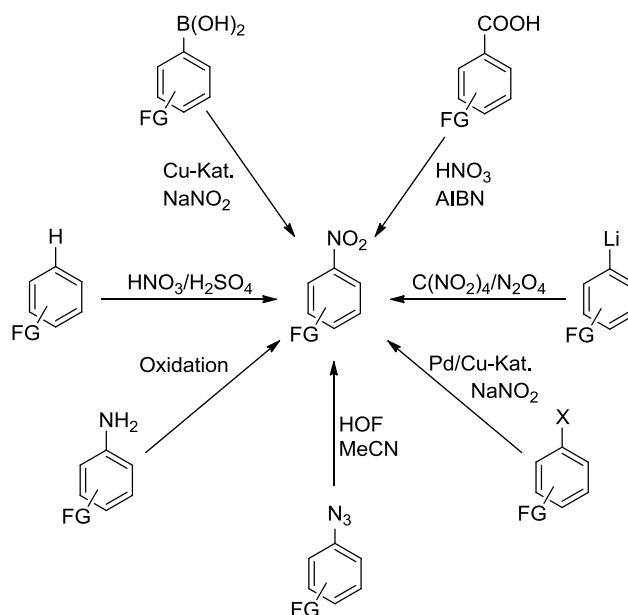
Technisch werden diese Verbindungen durch elektrophile Nitrierung von Aromaten und ggf. anschließende Hydrierung zu den entsprechenden Anilinen dargestellt.<sup>[220]</sup> Dieses Verfahren eignet sich jedoch nur für unsubstituierte oder gering funktionalisierte Ausgangsstoffe, da die elektrophile Nitrierung von Aromaten zu Gemischen verschiedener Regioisomere führt. Aufgrund des hohen Oxidationspotentials üblicher Nitrierungsreagenzien werden empfindliche funktionelle Gruppen in der Regel nicht toleriert.<sup>[221]</sup>

Im Zuge der bahnbrechenden Entwicklungen auf dem Gebiet der übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplung erfolgten auch die ersten Arbeiten zur katalytischen C-N Kupplung. Moderne Strategien zum regiospezifischen Aufbau von C-N Bindungen an Aromaten verwenden daher katalytische Reaktionen, bei denen die gewünschten Nitrogruppen oder Amine direkt eingeführt werden.

#### *Katalytische Nitrierung von Aromaten*

Katalytische Nitrierungen von Aromaten können auf verschiedenen Wegen mit einer Vielzahl von Substanzklassen erfolgen.<sup>[221,222]</sup> Aromatische Organolithium- und Grignardverbindungen können mit  $N_2O_4$  zu den entsprechenden Nitroarenen umgesetzt werden.<sup>[223]</sup> Olah und Prakash stellten 2000 eine mildere Methode vor, mit der leichter handhabbare Arylboronsäuren mit Ammoniumnitrat nitriert werden.<sup>[224]</sup> Benzoe- und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren können radikalisch decarboxylierend nitriert werden,<sup>[225]</sup> auch eine Ullmann-analoge Nitrierung von Benzoesäuren wurde beschrieben.<sup>[226]</sup> Buchwald und Fors entwickelten 2009 ein Verfahren zur palladiumkatalysierten Nitrierung von Arylchloriden und -triflaten,<sup>[227]</sup> das aufgrund seiner breiten Anwendbarkeit Anklang fand.<sup>[221]</sup> Alternativ können

auch aromatische Amine<sup>[228]</sup> und Azide<sup>[229]</sup> zu den entsprechenden Nitroverbindungen oxidiert werden.



Schema 29. Katalytische *ipso*-Nitrierungen von Aromaten.<sup>[222]</sup>

### Katalytische Aminierungsreaktionen an Aromaten

Zur Synthese von Arylaminen aus Arylhalogeniden stand mit der Ullmann-Kondensation bzw. Goldberg-Reaktion schon lange vor modernen katalytischen Verfahren eine kupfervermittelte Methode zur Verfügung.<sup>[230]</sup> Die Ullmann-Kondensation war jedoch aufgrund ihrer geringen Anwendungsbreite, der harschen Reaktionsbedingungen und auftretender Nebenreaktionen lange Zeit nur eingeschränkt kommerziell nutzbar. Erst die Entwicklung neuer Ligandensysteme durch Buchwald und Taillefer im Jahr 2001 legte den Grundstein für die Weiterentwicklung der Ullmann-Kondensation zur katalytischen Methode.<sup>[230]</sup> Moderne Versionen der Reaktion können bereits bei <100 °C durchgeführt werden, während die klassischen Bedingungen Temperaturen von >200 °C beinhalteten. Buchwald und Hartwig stellten derweil in den 1990er Jahren mit der palladiumkatalysierten Aminierung von Aryl(pseudo)halogeniden erstmals eine Möglichkeit zur regiospezifischen Synthese einer Vielzahl aromatischer Amine unter milden Bedingungen vor.<sup>[231,232]</sup> Kurz danach entwickelten Chan und Lam unabhängig voneinander ein Verfahren mit ähnlich milden Bedingungen.<sup>[233,234]</sup> Hierbei werden aromatische Boronsäuren unter oxidativen Bedingungen mit Aminen umgesetzt. In den letzten Jahren wurde die Anwendungsbreite beider Reaktionstypen erheblich ausgedehnt, sodass heute sowohl Buchwald-Hartwig- als

auch Chan-Lam-Kupplungen selbst mit Ammoniak zu den entsprechenden Anilinen möglich sind.<sup>[235,236]</sup> Insbesondere die oxidative Variante zeichnet sich durch eine breite Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, sowie die Reaktionsführung bei Raumtemperatur und Luftsauerstoff als Oxidationsmittel aus.

### *Dirigierte ortho-C-N-Funktionalisierungen von Aromaten*

Diese klassischen etablierten Strategien zum regiospezifischen Aufbau von C-N Bindungen an Aromaten beruhen auf der Verwendung von vor-funktionalisierten Aromaten. Dies ist aus ökonomischer und ökologischer Sicht ein Nachteil, da der Aufbau der Startmaterialien in abfallintensiven zusätzlichen Schritten geschieht. Eine komplementäre Strategie besteht darin, vorhandene C-H-Gruppen des Substrats direkt zu funktionalisieren, wobei die Reaktion durch bereits vorhandene funktionelle Gruppen selektiv an die gewünschte Position dirigiert wird.<sup>[237,238]</sup> Seit der Vorstellung des Konzepts durch Murai und Chatani in den 1990er Jahren wurden erhebliche Fortschritte gemacht. Die selektive Bildung von C-C, C-O, C-N und anderen C-Heteroatom-Bindungen durch dirigierte C-H-Funktionalisierung gehört heute zu den Standardwerkzeugen in der organischen Chemie.<sup>[239]</sup> Zum Aufbau von C-N Bindungen durch Aktivierung von C(sp<sup>2</sup>)-H Bindungen existiert eine Reihe von Verfahren. Bei diesen *ortho*-Nitrierungen und -Aminierungen werden jedoch in der Regel stickstoffhaltige Aromaten, Imine, Amide oder selten Ketone als dirigierende Gruppe benötigt (Abbildung 41).<sup>[240-247]</sup>

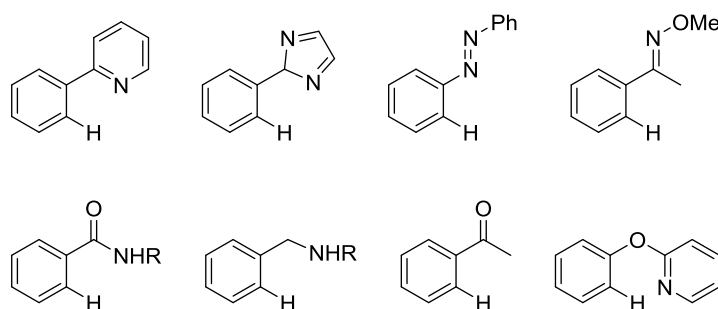


Abbildung 41. Gebräuchliche dirigierende Gruppen zur *ortho*-C-N-Bindungsknüpfung.

Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, dass solche Gruppen meist nur schwer zu entfernen sind und daher im Produkt verbleiben. Dadurch sinkt die Anwendungsbreite dieser Reaktionen signifikant. Dieses Problem kann vermieden werden, wenn anstelle von fest im Molekül gebundenen dirigierenden Gruppen leicht entfernbare, universell vorkommende funktionelle Gruppen verwendet werden. Aufgrund ihrer Häufigkeit existiert für diese

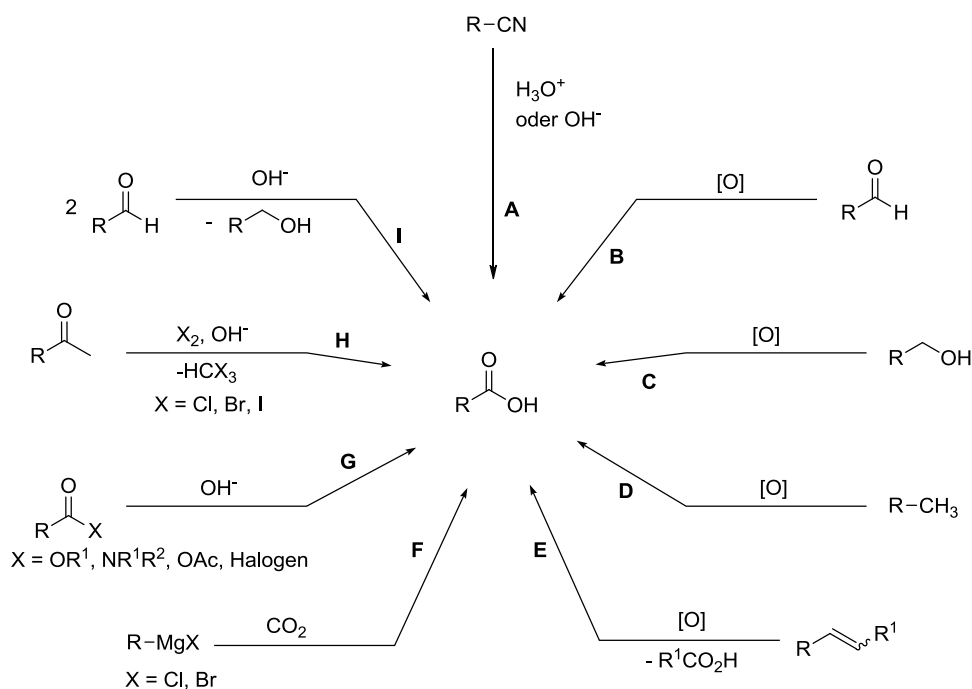
Gruppen eine Vielfalt an gut erforschten Derivatisierungsreaktionen, was das Entfernen oder weitere Folgereaktionen nach der dirigierten C-H-Funktionalisierung erleichtert. Ein prominentes Beispiel, das diese Voraussetzungen erfüllt, ist die Carbonsäuregruppe. Im Folgenden soll daher näher auf deren Eigenschaften und die Fähigkeit, als dirigierende Gruppe für C-N-Funktionalisierungen zu fungieren, eingegangen wird.

### 5.1.2 Carbonsäuren in der organischen Synthese

Carboxygruppen kommen in der Natur in großer Vielfalt vor und sind kommerziell leicht und in großer Auswahl erhältlich.<sup>[248,249]</sup> Sie sind in der Regel ungiftig, lagerstabil und leicht zu handhaben. Durch ihre chemischen Eigenschaften und die Vielzahl an möglichen Transformationen sind Carbonsäuren wertvolle Ausgangsmaterialien in der organischen Synthese. Die Reaktivität wird durch die beiden Sauerstoffatome der Carbonyl- und Hydroxygruppe bestimmt. Durch den elektronenziehenden Effekt der Carbonylgruppe wird die Hydroxygruppe stark polarisiert. Unter basischen Bedingungen erfolgt die Deprotonierung und Ausbildung eines resonanzstabilisierten Carboxylatanions, dessen Ladungsdichte über die gewinkelte O-C-O Bindung delokalisiert ist. Unter stark sauren Bedingungen kann die Carbonylgruppe am Sauerstoff protoniert werden, was den Angriff des Carbonyl-Kohlenstoffs durch Nucleophile ermöglicht. In einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus erfolgt dann die Umsetzung zu den entsprechenden Carbonsäurederivaten, wie beispielsweise den Estern.

Die Synthese von Carbonsäuren kann auf verschiedenen Routen erfolgen (Schema 30).

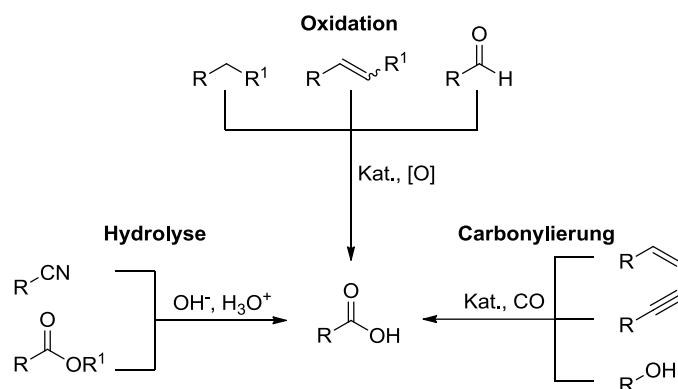




Schema 30. Möglichkeiten zur Darstellung von Carbonsäuren.<sup>[248-250]</sup>

Die Hydrolyse von Nitrilen kann unter sauren oder basischen Bedingungen durchgeführt werden (A). Eine Abwandlung ist die von-Richter-Reaktion, bei der Nitrobenzole mit Cyaniden in *ortho*-Position zur Carbonsäure reagieren. Durch Einsatz von verschiedenen Oxidationsmitteln können Aldehyde (B), Alkohole (C) und Alkylgruppen zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidiert werden (D). Ebenso können Olefine unter oxidativen Bedingungen bzw. in einer Ozonolyse in die entsprechenden Carbonsäuren gespalten werden (E). Organometallverbindungen wie Grignard- oder Organolithiumverbindungen können  $CO_2$  nukleophil am Kohlenstoffatom angreifen und zu Metallcarboxylaten reagieren (F). In der Kolbe-Schmitt-Reaktion werden nach einem ähnlichen Prinzip Alkalimetallphenolate mit  $CO_2$  zu Hydroxybenzoesäuren umgesetzt. Carbonsäurederivate mit höherer Reaktivität, beispielsweise Ester, Chloride oder Anhydride ergeben nach Hydrolyse wieder die zugrundeliegenden freien Säuren (G). Methylketone können durch die Haloform-Reaktion mit Halogenen unter basischen Bedingungen zu Carbonsäuren abgebaut werden (H). Außerdem disproportionieren Aldehyde, die kein Wasserstoffatom in  $\alpha$ -Position tragen, unter basischen Bedingungen in der Cannizzarro-Reaktion zu Carboxylaten und Alkoholen (I).

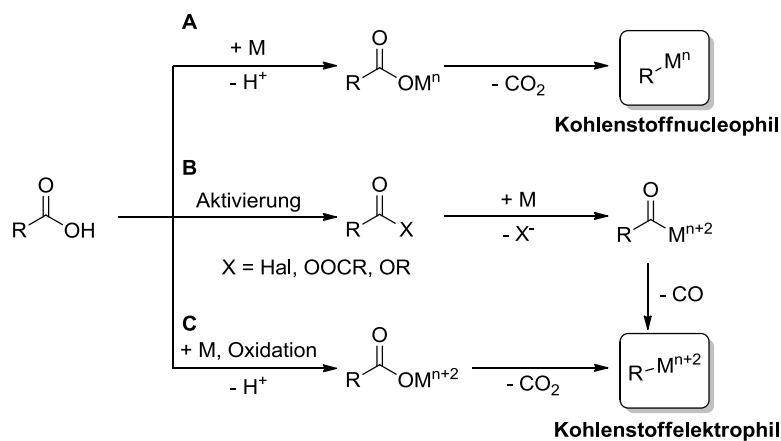
Die industrielle Herstellung von Carbonsäuren verläuft meist durch Hydrolyse von Nitrilen, Oxidationen und Carbonylierungen (Schema 31).<sup>[251-253]</sup>



Schema 31. Industrielle Herstellung von Carbonsäuren.

Aromatische Carbonsäuren werden im Amoco-Verfahren durch katalytische Oxidation der Methylgruppen von Toluol oder Xylenen hergestellt. Der Prozess verläuft bei ca. 200 °C in Essigsäure mit einem Cobalt/Mangan-Katalysator.<sup>[251]</sup>

Carbonsäuren spielen eine wichtige Rolle in der organischen Synthese und dienen in modernen katalytischen Prozessen als Ausgangsmaterial zur Synthese unterschiedlicher Substanzklassen. Aufgrund ihrer vielseitigen Reaktivität konnte in den letzten Jahren eine Fülle unterschiedlicher katalytischer Umsetzungen entwickelt werden.<sup>[254-256]</sup> Die möglichen Reaktionsmodi freier Carbonsäuren in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen gliedern sich wie folgt (Schema 32).



Schema 32. Reaktionsmodi von Carbonsäuren in katalytischen Reaktionen.

Weg A beschreibt die Bildung eines aktivierten Metallcarboxylats, das metallkatalysiert an Olefine, Alkine oder Allylgruppen addiert werden kann. Das Carboxylat kann mit entsprechenden Katalysatoren in einem stark endothermen Schritt redoxneutral zu einer Organometallspezies decarboxylieren. Das metallgebundene Kohlenstoffatom weist dann nucleophilen Charakter auf und kann mit Kohlenstoffelektrophilen gekuppelt oder

protodecarboxyliert werden. Ein wichtiges Beispiel ist die Biarylsynthese, in der das gebildete Arylnucleophil palladiumkatalysiert mit einem Arylchlorid gekuppelt wird.<sup>[257]</sup>

Wird die Carbonsäure durch Derivatisierung zu einem Anhydrid, Säurechlorid oder Ester aktiviert, kann ein Übergangsmetallkatalysator unter oxidativer Addition in die C(O)-X Bindung insertieren (**B**). Die entstandene Metall-Acyl-Spezies kann dann mit Wasserstoff zu den entsprechenden Aldehyden reagieren oder mit Kohlenstoffnucleophilen wie Boronsäuren zu Ketonen gekuppelt werden. Bei entsprechender Wahl der Reaktionsbedingungen wird die Metall-Acyl-Spezies decarboxyliert, wodurch metallgebundene Kohlenstoffelektrophile entstehen. Diese sind äquivalent zu Organometallspezies, die traditionell durch oxidative Addition von Arylhalogeniden an Metallkatalysatoren erhalten werden.

Ein alternativer Weg zu diesen Kohlenstoffelektrophilen führt über die Decarboxylierung von Metallcarboxylaten unter oxidativen Bedingungen (**C**). Dabei ist das Carboxylat an einen Übergangsmetallkatalysator in erhöhter Oxidationsstufe gebunden. Nach Decarboxylierung entsteht wiederum eine elektrophile Kohlenstoffspezies, wie sie auch durch oxidative Addition von Kohlenstoffelektrophilen wie Arylhalogeniden gebildet wird. Diese verhält sich in Kupplungsreaktionen analog und kann beispielsweise in Heck-Reaktionen oder Kreuzkupplungen mit Kohlenstoffnucleophilen eingesetzt werden.

Neben den unterschiedlichen Möglichkeiten der *ipso*-Funktionalisierung eignen sich Carbonsäuren auch für die *ortho*-Metallierung.<sup>[258,259]</sup> Auf die dirigierende Wirkung der Carboxygruppe soll nachfolgend näher eingegangen werden.

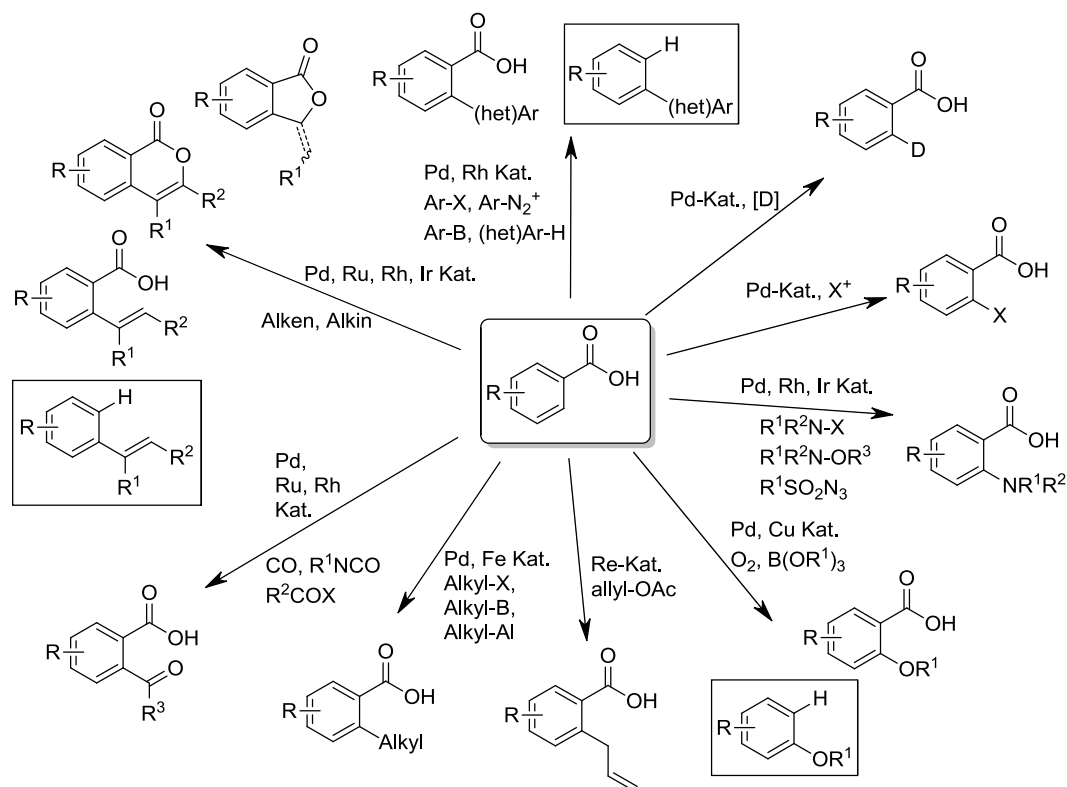
### 5.1.2.1 Die Carboxygruppe als dirigierende Gruppe

Der Einsatz von Carbonsäuregruppen, um weitere Funktionalisierungen an spezifische Positionen zu dirigieren ist aus vielerlei Hinsicht vorteilhaft. Carboxygruppen sind häufig in organischen Molekülen bereits vorhanden, können „spurlos“ durch Protodecarboxylierung entfernt werden, oder als Anker für Folgereaktionen dienen. Insbesondere das stetig wachsende Feld der decarboxylierenden Kreuzkupplungen bietet eine große Auswahl an möglichen Reaktionspartnern.<sup>[254]</sup>

Die dirigierende Wirkung von funktionellen Gruppen beruht darauf, dass katalytisch aktive Metallkomplexe durch Koordination an vorhandene Donoratome im Substrat in räumliche Nähe zu C-H Bindungen gebracht werden. Durch C-H-Aktivierung entstehen dann Chelatkomplexe, die metallkatalysiert mit Elektrophilen gekuppelt werden können.

Klassische dirigierte C-H-Funktionalisierungen laufen an stickstoff-, schwefel- oder phosphorhaltigen dirigierenden Gruppen ab, die auch als starke dirigierende Gruppen bezeichnet werden. Durch ihren ausgeprägten  $\sigma$ -Donor- und/oder  $\pi$ -Akzeptorcharakter bilden sie stabile Metall-Ligand-Bindungen mit dem Substrat aus. Die folgende C-H-Aktivierung führt zur Bildung von thermodynamisch stabilen fünf- oder sechsgliedrigen Metallzyklen, die weiter gekuppelt werden. Diese Metallzyklen sind jedoch bei Verwendung von starken dirigierenden Gruppen thermodynamisch relativ stabil und damit weniger reaktiv für folgende Funktionalisierungen, was die möglichen Reaktionspartner limitiert.<sup>[260]</sup> Starke dirigierende Gruppen schränken zudem die synthetischen Möglichkeiten ein, da sie aufwändig eingebaut und anschließend abgespalten werden müssen, oder permanent im Substrat verbleiben.

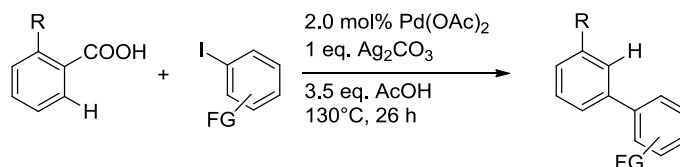
Die Verwendung von schwachen dirigierenden Gruppen, beispielsweise Ketonen, Carbonsäuren oder Ethern, führt dagegen zu thermodynamisch weniger stabilen Metallzyklen. Bei Carbonsäuren treten zudem Decarboxylierung und/oder decarboxylierende Kupplungen als unerwünschte Nebenreaktionen auf.<sup>[261]</sup> Dennoch wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl carboxylatdirigierter C-H Funktionalisierungen vorgestellt (Schema 33).<sup>[262]</sup>



Schema 33. Carboxylatdirigierte *ortho*-Funktionalisierungen.<sup>[262]</sup>

Bei entsprechend gewählten Reaktionsbedingungen kann die Carboxygruppe *in situ* decarboxyliert werden (Schema 33, hervorgehobene Produkte). Larrosa demonstrierte dies

2011, indem er die carboxylatdirigierte *ortho*-Arylierung mit einer Protodecarboxylierung zu einer formalen *meta*-C-H Arylierung verband (Schema 34).<sup>[263]</sup>

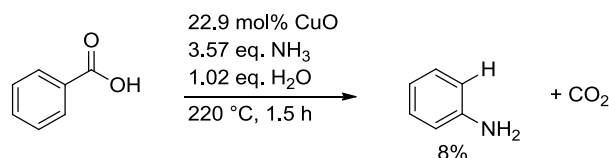


Schema 34. Formale *meta*-Arylierung durch *in situ* Decarboxylierung.

Die derartige Entfernung der dirigierenden Gruppe *in situ* prägte den Begriff der Carboxygruppe als spurlos dirigierende Gruppe.

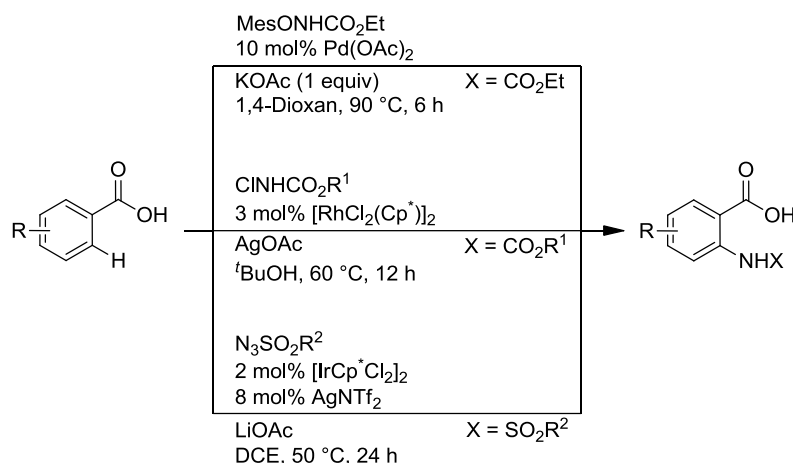
### 5.1.3 Carbonsäuredirigierte C-N-Bindungsknüpfungen

Die *in situ* Protodecarboxylierung konnte auch bei der ersten carboxylatdirigierten C-N Bindungsknüpfung beobachtet werden. Arzoumanidis stellte 1973 die Umsetzung von Kupfer(II)benzoat mit Ammoniak vor, bei der nach Decarboxylierung Anilin entstand.<sup>[264]</sup> Die Ausbeuten und Selektivitäten waren jedoch gering und die Reaktion benötigte drastische Bedingungen.<sup>[265]</sup>



Schema 35. *Ortho*-Aminierung von Kupfer(II)benzoat mit Ammoniak.

Diese Reaktion ist das einzige Beispiel für die Verwendung von Stickstoffnucleophilen in carboxylatdirigierten C-N Bindungsknüpfungen. Bis heute existiert keine carboxylatdirigierte oxidative nucleophile Aminierung mit freien Aminen.<sup>[262]</sup> Alle modernen Verfahren nutzen präfunktionalisierte Stickstoffelektrophile (Schema 36).



Schema 36. Verfahren zur carboxylatdirigierten *ortho*-C-N Bindungsnüpfung.<sup>[262]</sup>

Yu stellte 2012 die palladiumkatalysierte Synthese von Anthranilsäuren aus Lithiumcarboxylaten vor.<sup>[266]</sup> Dabei werden *N*-Nosyloxycarbamate als Elektrophile verwendet, was eine insgesamt redoxneutrale und regioselektive Reaktion erlaubt. Dieselbe Gruppe stellte 2014 eine alternative Version dieser Reaktion vor, bei der Chloramine unter Rhodiumkatalyse zu den entsprechenden Anthranilsäuren reagieren.<sup>[267]</sup> Das neue Protokoll hebt die Beschränkung auf Carbamate auf und erlaubt erstmals die Synthese von *N*-alkylsubstituierten Anthranilsäuren aus Benzoesäuren. Chang kombinierte 2015 die *ortho*-Aminierung mit einer in situ Protodecarboxylierung und erzielte dadurch eine formale *meta*-Aminierung.<sup>[268]</sup> In dieser Reaktion werden Benzoesäuren unter Iridiumkatalyse mit Sulfonylaziden zu *N*-Sulfonylanilinen umgesetzt. Die Decarboxylierung wird durch nachträgliche Zugabe eines Palladiumkatalysators bei 120 °C erreicht. Durch die gebildete *ortho*-C-N Bindung sind die Substrate ausreichend aktiviert, sodass die Decarboxylierung bereits bei 120 °C abläuft.

## 5.2 Aufgabenstellung

Im zweiten Teil der Arbeit sollten neue katalytische Verfahren entwickelt werden, mit denen regioselektiv C-N-Bindungen an aromatischen Carbonsäuren aufgebaut werden können. Der Schwerpunkt lag dabei auf der *ortho*-Nitrierung von (hetero)aromatischen Carbonsäuren. Durch eine chelat-dirigierte oxidative C-H Funktionalisierung sollten unter möglichst milden Bedingungen *ortho*-Nitrocarbonsäuren dargestellt werden, die durch klassische aromatische Nitrierung nicht erhalten werden können.

### 5.3 Ergebnisse und Diskussion

### 5.4 Regiospezifische CN-Bindungsknüpfung an aromatischen Carbonsäuren

#### 5.4.1 Kupfervermittelte *ortho*-Nitrierung aromatischer Carbonsäurederivate

Wie in Kap. 5.1.1 erläutert, stellen dirigierte C-H-Funktionalisierungen eine wertvolle Alternative zur klassischen Umsetzung von *ipso*-substituierten Ausgangsstoffen mit wertvollen Abgangsgruppen dar. Allerdings benötigen die meisten bekannten Verfahren stickstoffhaltige dirigierende Gruppen, die in der Regel nur schwer wieder entfernt werden können und daher im Produkt verbleiben. Eine Alternative ist der Einsatz von sogenannten spurlos dirigierenden Gruppen wie Carbonsäuren, die im Anschluss an die Reaktion leicht entfernt oder weiter derivatisiert werden können. In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Verfahren vorgestellt, mit denen carboxylatdirigiert C-C, C-O und C-Halogen Bindungen aufgebaut werden können (vgl. Kap 5.1.2.1). Zur analogen Knüpfung von C-N-Bindungen existieren bislang nur drei Methoden, bei denen jeweils präfunktionalisierte Stickstoffelektrophile zur Synthese der entsprechenden funktionalisierten Anthranilsäuren dienen.

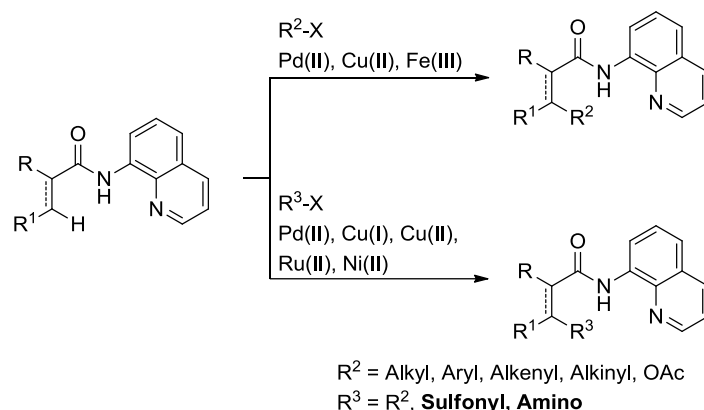
Eine carboxylatdirigierte Nitrierung ist bislang unbekannt und konnte in Versuchen von Dr. Dmitry Katayev und mir nicht realisiert werden. Problematisch an der *ortho*-Nitrierung von freien aromatischen Carbonsäuren ist deren Tendenz zur Nitrodecarboxylierung.<sup>[225,269]</sup> Um dieses Problem zu vermeiden, sollte die Carbonsäuregruppe mit einer anschließend wieder entfernbaren Gruppe derivatisiert werden. Im Gegensatz zu den bisher verwendeten permanenten dirigierenden Gruppen wäre damit ein Anker für weitere Derivatisierungen vorhanden.

#### *8-Aminochinolinamide als dirigierende Gruppen*

Als dirigierende Gruppe wurde das von Daugulis etablierte 8-Aminochinolin gewählt. Diese Gruppe wurde erstmals 2005 im Rahmen der unabhängigen Untersuchungen zur Wirksamkeit bidentater *N,N*- und *N,S*-Systeme von Sames,<sup>[270]</sup> Daugulis,<sup>[271]</sup> Yu<sup>[272]</sup> und Chatani<sup>[273]</sup> beschrieben. Das 8-Aminochinolin zeigte in der dirigierten C(sp<sup>3</sup>)-H-Arylierung eine signifikant höhere Stabilität als das zuvor eingesetzte 2-(Aminomethyl)pyridin. Unter Verwendung dieser außergewöhnlich effizienten Gruppe wurde eine Vielzahl C(sp<sup>3</sup>)-H und

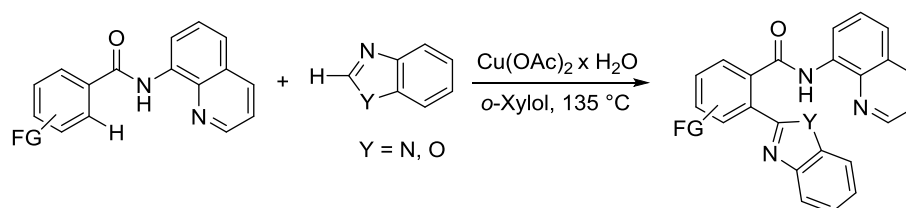


C(sp<sup>2</sup>)-H Funktionalisierungen mit einer Reihe unterschiedlicher Katalysatormetalle ermöglicht (Schema 37).<sup>[274-276]</sup>



Schema 37. Dirigierte C-H Funktionalisierungen mit 8-Aminochinolinamiden.<sup>[274]</sup>

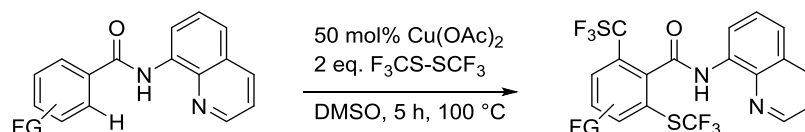
In den letzten Jahren wurden vermehrt die billigen und leicht verfügbaren Übergangsmetalle der vierten Periode als alternative Katalysatoren für C-H Funktionalisierungen erschlossen. Insbesondere hat sich Kupfer aufgrund seiner unterschiedlichen möglichen Reaktionsmodi als Oxidationsmittel, Ein-Elektronen-Akzeptor oder klassischer Übergangsmetallkatalysator etabliert.<sup>[277]</sup> Beispielsweise kann 2-Phenylpyridin in Gegenwart von Kupfer unter oxidativen Bedingungen in der *ortho*-Position mit verschiedenen nucleophilen Gruppen wie OH, OAc, CN, TsNH, Halogenen oder Thioethern funktionalisiert werden.<sup>[278]</sup> 8-Aminochinolin erwies sich als einzigartig kompatible dirigierende Gruppe für kupferkatalysierte C-H-Funktionalisierungen unter oxidativen Bedingungen.<sup>[274]</sup> Satoh und Miura demonstrierten dies 2013 anhand einer kupfervermittelten Kupplung von Benzoesäureamiden mit Imidazolen (Schema 38).<sup>[279]</sup>



Schema 38. Kupfervermittelte 8-Aminochinolin-dirigierte C-H-Funktionalisierung mit Azolen.

Diese Umsetzung verläuft noch nicht katalytisch in Kupfer, Cu(OAc)<sub>2</sub> wirkt sowohl als katalytisch aktives Metallzentrum, als auch als Oxidationsmittel. Die Autoren konnten zeigen, dass die Reaktion nur mit *N,N*-bidentaten dirigierenden Gruppen abläuft. Insbesondere die vergleichsweise acide N-H-Bindung des 8-Aminochinolinamids scheint dabei essenziell zu

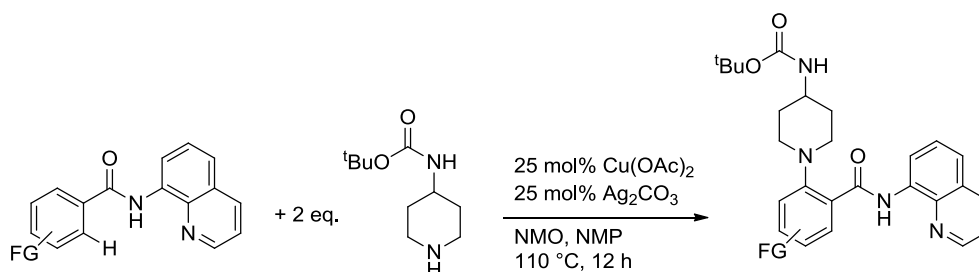
sein. Daugulis stellte im selben Zeitraum die analoge oxidative Trifluormethylthiolierung vor (Schema 39).<sup>[276]</sup>



Schema 39. Dirigierte oxidative Trifluormethylthiolierung von Daugulis.

Dabei kann Kupfer in substöchiometrischer Menge verwendet werden. Die Oxidation erfolgt durch das im Überschuss eingesetzte  $(SCF_3)_2$ , welches anschließend durch das Lösungsmittel DMSO vom Thiol zurück zum Disulfid oxidiert wird. Da sowohl das Reagenz, als auch das terminale Oxidationsmittel im Überschuss eingesetzt wurden, konnten keine monosubstituierten Produkte erhalten werden. Allerdings konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung von Substraten mit 8-Aminochinolin als dirigierender Gruppe bei mildereren Bedingungen und geringerer Kupferbeladung verläuft, als bei Einsatz von Picolinamiden. Dies unterstreicht erneut die Sonderstellung von 8-Aminochinolin.

Ebenfalls von Daugulis stammt die  $sp^2$ -Aminierung von Carbonsäurederivaten, die als Grundlage unserer Entwicklung der *ortho*-Nitrierung dienen sollte (Schema 40).<sup>[280]</sup>



Schema 40. Daugulis' kupferkatalysierte oxidative *ortho*-Aminierung.

Die Reaktion verläuft mit einem Cu/Ag-Katalysatorsystem und basiert lose auf der 2006 von Yu entwickelten *ortho*-Aminierung von 2-Phenylpyridin in Gegenwart stöchiometrischer Mengen  $Cu(OAc)_2$ .<sup>[278]</sup> Mit *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid anstelle von Sauerstoff als Oxidationsmittel konnten die aminierten Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten (bis 87 %) dargestellt werden. Bemerkenswert ist einerseits, dass selektiv die monosubstituierten Produkte erhalten wurden, andererseits dass die eingesetzten basischen sekundären Amine unter den oxidativen Bedingungen nicht oxidiert wurden. Die Reaktion toleriert ein breites Spektrum aliphatischer Amine und substituierter Carbonsäurederivate und stellt ein elegantes Beispiel einer CDC-Aminierung (engl. *cross dehydrogenative coupling*) dar.<sup>[281]</sup> Inzwischen

wurde diese Reaktion zu einem generell anwendbaren Verfahren für eine Vielzahl primärer und sekundärer Amine ausgebaut.<sup>[282]</sup>

Trotz der steigenden Zahl von Beispielen kupferkatalysierter (oxidativer) C-H-Funktionalisierungen ist der mechanistische Verlauf dieser Reaktionen noch weitgehend unbekannt.<sup>[277]</sup> Die Grenze zwischen klassischen organometallischen Mechanismen und radikalischen Schritten unter Einbeziehung von SETs (engl. *single electron transfer*) sind fließend. Dazu trägt auch die Vielzahl potentiell katalytisch aktiver Kupferspezies in verschiedenen Oxidationsstufen im Reaktionsgemisch bei. Die Kriterien zur Auswahl kompatibler Oxidationsmittel und deren Einfluss auf den Reaktionsmechanismus sind ebenfalls noch nicht abschließend geklärt. Ribas und Stahl beschrieben die Bildung von Aryl-Cu(III)-Spezies durch C-H-Aktivierung und Disproportionierung eines Cu(II)-Komplexes.<sup>[283]</sup> Später konnte durch dieselbe Gruppe gezeigt werden, dass definierte Aryl-Cu(III)-Komplexe mit O- und insbesondere N-Nucleophilen zu den entsprechenden heteroatomsubstituierten Arylen reagieren.<sup>[284,285]</sup> Basierend auf diesen Untersuchungen wurden für die oben vorgestellten Protokolle Reaktionsmechanismen auf Basis von intermediären Cu(III)-Spezies angenommen.

Zum Zeitpunkt unserer Arbeiten bestand der intrinsische Nachteil dieser Vorgehensweise in der aufwändigen Abspaltung der dirigierenden Gruppe. Dies wurde in der Literatur durch basische Verseifung in ethanolischer NaOH bei 130 °C und einer Reaktionsdauer von bis zu 72 h durchgeführt.<sup>[280]</sup> Der Schlüssel zu einer effizienten *ortho*-Nitrierung lag also in der Entwicklung eines Verfahrens, das die anschließende Verseifung des Amids für eine weitere Funktionalisierung erlaubte.

Die Ergebnisse der kupfervermittelten *ortho*-Nitrierung von aromatischen Carbonsäurederivaten sind im folgenden Manuskript enthalten. Die Recherche und Vorarbeiten zu dem Thema wurden von mir durchgeführt, Dr. Katayev gelang basierend darauf die erste erfolgreiche Testreaktion. Die anschließende Reaktionsoptimierung und Analytik erfolgte federführend durch mich, die Untersuchung der Anwendungsbreite und das Verfassen des Manuskripts dagegen gemeinsam. Timo Wendlings Beitrag bestand in der Entwicklung der Verseifung der Amide in der Mikrowelle.

**JOHN WILEY AND SONS LICENSE  
TERMS AND CONDITIONS**

Jul 15, 2016

This Agreement between Kai Pfister ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	3910121396540
License date	Jul 15, 2016
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Chemistry - A European Journal
Licensed Content Title	Copper-Mediated ortho-Nitration of (Hetero)Arenecarboxylates
Licensed Content Author	Dmitry Katayev, Kai F. Pfister, Timo Wendling, Lukas J. Gooßen
Licensed Content Date	Jul 7, 2014
Licensed Content Pages	4
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Katalytische Verfahren zur Valorisierung von Carbonsäurederivaten
Expected completion date	Nov 2016
Expected size (number of pages)	160
Requestor Location	Kai Pfister Theodor-Heuss-Str. 3  Kaiserslautern, Rlp 67663 Germany Attn: Kai Pfister
Publisher Tax ID	EU826007151
Billing Type	Invoice
Billing Address	Kai Pfister Theodor-Heuss-Str. 3  Kaiserslautern, Germany 67663 Attn: Kai Pfister
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

**TERMS AND CONDITIONS**

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work

**C–H Activation**
**Copper-Mediated *ortho*-Nitration of (Hetero)Arenecarboxylates**
Dmitry Katayev, Kai F. Pfister, Timo Wendling, and Lukas J. Gooßen<sup>\*[a]</sup>

**Abstract:** Various (hetero)arenecarboxylic acids were converted to the corresponding Daugulis amides and nitrated selectively in the *ortho*-position in the presence of [CuNO<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and AgNO<sub>2</sub> at 50 °C. A microwave-assisted saponification allows regenerating the carboxylate group within minutes, which may then be removed tracelessly by protodecarboxylation, or substituted by aryl- or alkoxy-groups via decarboxylative cross-coupling.

Aromatic nitro compounds have a long history as intermediates in organic synthesis.<sup>[1]</sup> Even today, they are almost exclusively synthesized by electrophilic aromatic nitration of arenes.<sup>[2]</sup> This strategy generally leads to mixtures of regioisomers because the position of the nitro group is dictated by the electronic properties of the substrates. For benzoic acid, the nitration requires harsh conditions (conc. HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and gives a complex mixture of regioisomers (*o*-/*m*-/*p*- = 19:80:1 at 30 °C).<sup>[3]</sup> Modern, regiospecific syntheses of nitroarenes include the *ipso*-nitration of aryl halides, pseudohalides, organometallic compounds,<sup>[4]</sup> or carboxylates<sup>[5]</sup> using palladium<sup>[6]</sup> or copper catalysts.<sup>[7]</sup> Alternatively, primary aryl amines<sup>[8]</sup> or azides<sup>[9]</sup> can be oxidized to the corresponding nitro compounds. However, valuable pre-functionalized arenes are required as starting materials in all cases.

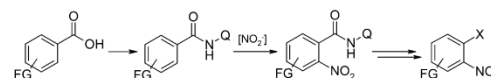
In view of the advances made in the formation of C–C, C–O, C–N and C–halogen bonds by modern chelation-assisted *ortho*-C–H functionalizations,<sup>[10]</sup> a similar strategy would be appealing also for the regioselective synthesis of nitroarenes. A certain amount of progress has recently been made in this field. Thus, Xu et al. described a palladium-catalyzed regioselective *ortho*-nitration of aromatic C–H bonds that proceeds at 100–130 °C.<sup>[11]</sup> Liu's copper-mediated *ortho*-nitration of (hetero)arenes requires similarly high temperatures.<sup>[12]</sup> The recent C–H nitration of arylpyridines by Li and co-workers works already at 80 °C, but employs expensive Rh<sup>III</sup> catalysts.<sup>[13]</sup> However, the synthetic value of each of these protocols is strongly limited because they rely on pyridine-based directing groups that are hard to remove or derivatize. Therefore, a mild

protocol for the chelation-assisted *ortho*-nitration of (hetero)arenes using an easily cleavable directing group remains an important research target.

Directing C–H functionalizations with carboxylate groups has proven to be particularly versatile, because they can subsequently be removed tracelessly or converted into various functional groups via decarboxylative couplings.<sup>[14]</sup> In nitrations, the use of unmodified carboxylates appeared troublesome because of their tendency to undergo *ipso*-substitution. It should, however, be possible to overcome this by their temporary derivatization.

In 2005, Daugulis introduced the use of 8-aminoquinoline as a carboxylate-based bidentate directing group for the Pd-catalyzed *ortho*-C–H arylation of arenes.<sup>[15]</sup> This uniquely effective directing group has enabled a vast number of transition metal-catalyzed functionalizations of C(sp<sup>2</sup>)-H and C(sp<sup>3</sup>)-H bonds, forming C–C, C–O, C–N and C-halogen bonds.<sup>[16]</sup> However, the critical limitation of this auxiliary is its difficult removal, generally performed by refluxing it in ethanolic NaOH for up to 72 h.<sup>[17]</sup>

We envisioned that the conversion of aromatic carboxylates into the corresponding Daugulis amides might allow their selective *ortho*-C–H nitration under unprecedentedly mild conditions. Provided that an efficient saponification method could be found, the resulting *ortho*-nitro-arenecarboxylates could then be further functionalized via decarboxylative couplings (Scheme 1).



**Scheme 1.** *ortho*-Nitration and further functionalization of carboxylic acids. FG = functional groups, NH<sub>2</sub>-Q = 8-aminoquinoline, X = CO<sub>2</sub>H, H, Ar, OR.

We began to examine this synthetic sequence by exploring the model reaction between 8-aminoquinoline benzamide **1a** and silver nitrite. Various catalysts, solvents and oxidants were investigated until we found a promising lead system (see Table S1 in the Supporting Information). The *ortho*-nitrated product was obtained in 30% yield already at 50 °C using 50 mol% Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as the catalyst and *N*-methylmorpholine *N*-oxide (NMO) as the oxidant in propylene carbonate (Table 1, entry 1). Addition of triphenylphosphine ligand strongly increased the yields, whereas other phosphines were less effective (entries 2–5). The use of preformed [CuNO<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[18]</sup> furnished the product in 78% yield and high selectivity for the *ortho*-mononitrated product **2a**, along only with unreacted starting material

[a] Dr. D. Katayev, K. F. Pfister, T. Wendling, Prof. Dr. L. J. Gooßen  
FB Chemie-Organische Chemie  
Technische Universität Kaiserslautern  
Erwin-Schrödinger-Str. Geb. 54, 67663 Kaiserslautern (Germany)  
Fax: (+ 49) 631-205-3921  
E-mail: goossen@chemie.uni-kl.de

Supporting information for this article is available on the WWW under  
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201403363>.

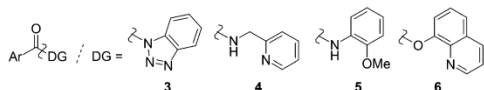
**Table 1.** Optimization of the reaction conditions.<sup>[a]</sup>

Entry	Cu salt	Ligand	Solvent	T [°C]	2a [%]
1	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	–	PC	50	30
2	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	PPh <sub>3</sub>	PC	50	68
3	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	P(3-FPh) <sub>3</sub>	PC	50	61
4	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	P(3-OMePh) <sub>3</sub>	PC	50	25
5	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	PCy <sub>3</sub>	PC	50	59
6	[CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	–	PC	50	78(72) <sup>[b]</sup>
7	[CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	–	MeCN	50	41
8	[CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	–	NMP	50	29
9	[CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	–	DMF	50	27
10	[CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	–	toluene	50	28
11	[CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	–	PC	40	65
12 <sup>[c]</sup>	[CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	–	PC	50	74
13	–	–	PC	50	0

[a] Reaction conditions: **1a** (0.3 mmol), [Cu] (50 mol%), ligand (100 mol%), AgNO<sub>2</sub> (2 equiv), NMO (2 equiv), solvent (2 mL), N<sub>2</sub> atmosphere. Yields were determined by HPLC analysis using 1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-one as internal standard. Q=8-quinolinyl, PC=propylene carbonate. [b] Yield of isolated product. [c] Air atmosphere.

(entry 6). Other regioisomers or doubly nitrated products were not detected under these conditions. Among all solvents tested, propylene carbonate was by far the most effective (entries 6–10). The best results were obtained at 50 °C, but even at 40 °C, the yields remained satisfactory (entry 11). Control experiments revealed that the presence of air has no adverse effect on the reaction outcome (entry 12), and that the reaction does not take place in the absence of copper (entry 13).

We next investigated various directing groups in order to find out whether other carboxylic acid derivatives would give comparable results (Figure 1). However, at best traces of prod-



**Figure 1.** Directing groups screened in the copper-mediated *ortho*-nitration.

uct were obtained using acyl triazole (**3**), amide (**4**, **5**) or ester (**6**) directing groups. These experiments confirm that both the quinoline moiety and the amide NH group are mandatory, which underlines the unique properties of the Daugulis amide.

Having thus found an efficient method for the *ortho*-nitration of carboxylic acid derivatives, we next investigated its scope. Table 2 shows that a variety of aromatic quinolinyl amides were successfully converted into the *ortho*-nitrated products. Both electron-rich and electron-poor benzamides were smoothly converted, and various functional groups are tolerated, including ethers (**2f**, **2i**), esters (**2p**), and halides (**2c**, **2k**, **2m**). Notably, the method is also applicable to five- and six-membered heterocycles, including pyridine (**2r**), quinolone (**2s**), thiophene (**2t**, **2v**), and furan (**2u**) derivatives.

**Table 2.** Copper-mediated *ortho*-nitration of (hetero)aromatic quinolinyl amides.<sup>[a]</sup>

Product	Yield	Product	Yield
<b>2a</b>	72%	<b>2b</b>	52%
<b>2c</b>	58%	<b>2d</b>	58% <sup>[b]</sup>
<b>2e</b>	77%	<b>2f</b>	81%
<b>2g</b>	39%	<b>2h</b>	68% <sup>[b]</sup>
<b>2i</b>	68% <sup>[b]</sup>	<b>2j</b>	62%
<b>2k</b>	61% <sup>[b]</sup>	<b>2l</b>	62%
<b>2m</b>	76% <sup>[b]</sup>	<b>2n</b>	79%
<b>2o</b>	84%	<b>2p</b>	74%
<b>2q</b>	74%	<b>2r</b>	76%
<b>2s</b>	52%	<b>2t</b>	51%
<b>2u</b>	49%	<b>2v</b>	43%

[a] Reaction conditions: **1** (1 mmol), propylene carbonate (6 mL), NMO (2 equiv), AgNO<sub>2</sub> (2 equiv), [CuNO<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (50 mol%), N<sub>2</sub> atmosphere, 50 °C, 48 h, Yield of isolated products. [b] At 70 °C.

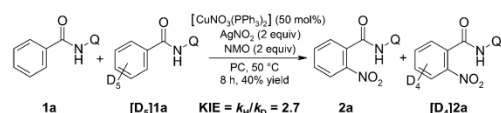
In all cases, the nitration was highly regioselective, and only in few cases, trace amounts of bis(nitration) products were ob-

served. Interestingly, the furyl- and thiophene-3-carboxamides (**2u** and **2v**) were selectively nitrated at the 2-position.

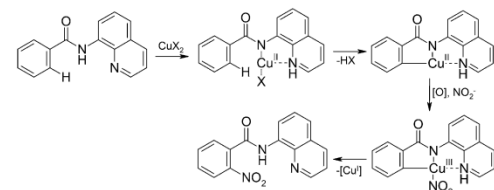
The mechanism of the reaction was investigated by a series of control experiments. In a competition experiment between the deuterated and non-deuterated starting materials [ $D_3$ ]**1a** and **1a** performed under the optimized reaction conditions, a kinetic isotope effect (KIE) of 2.7 was observed, confirming that the C–H bond activation is rate-determining (Scheme 2). The reaction was also conducted in the presence of the radical quenchers *p*-benzoquinone or 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl (TEMPO). In both cases, the yields were only slightly decreased, suggesting that the reaction does not involve radical steps. These findings are in contrast to those for the copper-promoted pyridine-directed nitration, which has a KIE of 6.5 and has been shown to involve radical steps.<sup>[12]</sup>

Based on these findings and the detailed mechanistic studies by Ribas<sup>[19]</sup> and Stahl,<sup>[20]</sup> a mechanism involving aryl–Cu<sup>III</sup> species appears reasonable for this *ortho*-C–H nitration (Scheme 3).

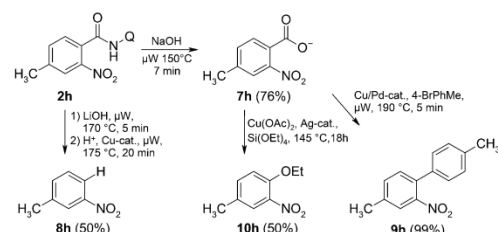
With an expedient access to the *ortho*-nitro-carboxamides in hand, we went on to examine the cleavage of the 8-aminoquinoline group. Scheme 4 displays the hydrolysis of the Daugulis amide **2h** and follow-up chemistry for the example of 2-nitro-4-toluic acid (**7h**). After elaborate reaction development,



**Scheme 2.** Intermolecular kinetic isotope effect (KIE).



**Scheme 3.** Proposed mechanism of the *ortho*-nitration.



**Scheme 4.** Follow-up functionalization reactions of *ortho*-nitrotoluic acid.

we found that the amide can cleanly be saponified to the corresponding carboxylic acid within only seven minutes with dilute NaOH at 150 °C under microwave conditions. Alternatively, the directing group can also tracelessly be removed in a convenient one-pot microwave-assisted process involving saponification with LiOH, neutralization with trifluoroacetic acid, and protodecarboxylation at 175 °C at a copper catalyst.<sup>[21]</sup> For the example in Scheme 4, the overall process thus allows the selective production of 3-nitrotoluene (**8h**), an isomer inaccessible via electrophilic nitration of toluene.

The carboxylate group was also successfully converted into other functionalities. A decarboxylative cross-coupling of **7h** with 4-bromotoluene in the presence of a Pd/Cu system<sup>[22]</sup> gave the corresponding biaryl **9h**, and its decarboxylative *ipso*-etherification<sup>[23]</sup> with tetraethoxysilane and a Ag/Cu system provided 2-nitrotol-4-yl ethyl ether (**10h**).

In conclusion, an efficient copper-mediated chelation-assisted C–H nitration of (hetero)aromatic carboxylic acid derivatives was developed that proceeds under unprecedentedly mild conditions. The nitration was selectively directed into the *ortho*-position by a Daugulis 8-aminoquinoline auxiliary. In combination with an efficient protocol for the cleavage of the amide directing group and subsequent decarboxylative *ipso*-functionalizations or traceless removal of the carboxylate group, the reaction concept opens up a wealth of opportunities for the regioselective synthesis of aromatic compounds.

## Experimental Section

### Synthesis of 2-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**2a**)

A 20 mL vessel was charged with 8-benzoylaminoquinoline **1a** (248 mg, 1.00 mmol), CuNO<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (325 mg, 0.50 mmol), and AgNO<sub>2</sub> (311 mg, 2.00 mmol). In a glovebox, *N*-methylmorpholine *N*-oxide (242 mg, 2.00 mmol) was added and the vessel was sealed. Propylene carbonate (6 mL) was added via syringe, and the mixture was stirred at 50 °C for 48 h. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with dichloromethane (50 mL), filtered, washed with aqueous 20% ammonium hydroxide (20 mL), water (20 mL) and brine (20 mL), and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuum, and product **2a** was isolated from the residue by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, ethyl acetate/*n*-hexane gradient) as a yellow solid (210 mg, 72%). M.p. 199 °C, <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.19 (brs, 1H), 8.90 (dd, *J* = 6.4, 2.4 Hz, 1H), 8.76 (dd, *J* = 4.1, 1.6 Hz, 1H), 8.20 (dd, *J* = 8.3, 1.8 Hz, 1H), 8.14 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.74–7.81 (m, 2H), 7.57–7.70 (m, 3H), 7.47 ppm (dd, *J* = 8.3, 4.3 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 164.2, 148.3, 146.7, 138.3, 136.4, 134.1, 133.8, 133.0, 130.8, 128.6, 127.9, 127.4, 124.7, 122.4, 121.8, 117.1 ppm; IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3338 (m), 1673 (s), 1518 (vs), 1482 (s), 1424 (m), 1356 (vs), 1325 (s), 1132 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI): *m/z*: 293.9 [MH<sup>+</sup>]; elemental analysis calcd (%) for C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: C 65.53, H 3.78 N 14.33; found: C 65.28, H 3.84, N 14.31.

## Acknowledgements

We thank J. Pollini and Dr. F. Menges for technical assistance and the DFG (SFB TRR88 “3MET”) and the Swiss National Science Foundation (fellowship to D. K.) for financial support.

**Keywords:** carboxylic acids · C–H activation · copper · homogeneous catalysis · nitration

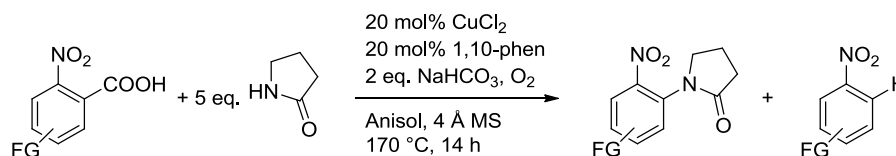
- [1] a) G. A. Olah, R. Malhotra, S. C. Narang, *Nitration: Methods and Mechanisms*, Wiley-VCH, Weinheim, **1989**; b) H. Feuer, A. T. Nielsen, *Nitro Compounds: Recent Advances in Synthesis and Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1990**; c) N. Ono, *The Nitro Group in Organic Synthesis* Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [2] K. Schofield, *Aromatic Nitration*, Cambridge University Press, Cambridge, **1980**.
- [3] M. Feldman, J. W. Wheeler, *J. Chem. Educ.* **1967**, *44*, 464.
- [4] a) K. Tani, K. Lukin, P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1476–1477; b) S. Salzbrunn, J. Simon, G. K. S. Prakash, N. A. Petasis, G. A. Olah, *Synlett* **2000**, 1485–1487; c) G. K. S. Prakash, C. Panja, T. Mathew, V. Surampudi, N. A. Petasis, G. A. Olah, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2205–2207; d) G. Yan, M. Yang, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2554–2566.
- [5] J. P. Das, P. Sinha, S. Roy, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3055–3058.
- [6] a) B. P. Fors, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12898–12899; b) G. K. S. Prakash, T. Mathew, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1771–1773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1726–1728.
- [7] a) S. Saito, Y. Koizumi, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4715–4717; b) H. Yang, Y. Li, M. Jiang, J. Wang, H. Fu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5652–5660; c) G. Yan, L. Zhang, J. Yu, *Lettr. Org. Chem.* **2012**, *9*, 133–137.
- [8] K. R. Reddy, C. U. Maheswari, M. Venkateshwar, M. L. Kantam, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 93–96.
- [9] S. Rozen, M. Carmeli, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8118–8119.
- [10] For recent Reviews on C–H bond functionalization, see: a) F. Kakiuchi, N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1077–1101; b) A. R. Dick, M. S. Sanford, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2439–2463; c) K. Godula, D. Sames, *Science* **2006**, *312*, 67–72; d) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238; e) F. Kakiuchi, T. Kochi, *Synthesis* **2008**, 3013–3039; f) L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9976–10011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792–9826; g) X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5196–5217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094–5115; h) D. Shabashov, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3965–3972; i) I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931; j) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212–11222; k) D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624–655; l) P. Sehnal, R. J. K. Taylor, I. J. S. Fairlamb, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 824–889; m) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147–1169; n) L.-M. Xu, B.-J. Li, Z. Yang, Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 712–733; o) L. Ackermann, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4866–4877; p) C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215–1292; q) J. Wencel-Delord, T. Dröge, F. Liu, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740–4761; r) G. Song, F. Wang, X. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3651–3678; s) P. B. Brockiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879–5918; t) Q.-Z. Zheng, N. Jiao, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1121–1126; u) L. Ackermann, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281–295.
- [11] a) Y.-K. Liu, S.-J. Lou, D.-Q. Xu, Z.-Y. Xu, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13590–13593; b) W. Zhang, S. Lou, Y. Liu, Z. Xu, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5932–5948.
- [12] L. Zhang, Z. Liu, H. Li, G. Fang, B.-D. Barry, T. A. Belay, X. Bi, Q. Liu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6536–6539.
- [13] F. Xie, Z. Qi, X. Li, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12078–12082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11862–11866.
- [14] For reviews on decarboxylative couplings, see: a) L. J. Gooßen, F. Collet, K. Gooßen, *Isr. J. Chem.* **2010**, *50*, 617–629; b) N. Rodríguez, L. J. Goossen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5030–5048; c) R. Shang, L. Liu, *Sci. China Chem.* **2011**, *54*, 1670–1687; d) J. Cornella, I. Larrosa, *Synthesis* **2012**, *44*, 653–676; e) W. I. Dzik, P. P. Lange, L. J. Gooßen, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2671–2678.
- [15] O. Daugulis, V. G. Zaitsev, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4114–4116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4046–4048.
- [16] a) G. Rouquet, N. Chatani, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11942–11959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11726–11743; b) M. Corbet, F. De Campo, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10080–10082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9896–9898; c) N. Chatani, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2013**, *71*, 406–416.
- [17] For recent examples, see: a) L. D. Tran, I. Popov, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18237–18240; b) L. D. Tran, J. Roane, O. Daugulis, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6159–6162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6043–6046; c) J. Roane, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5842–5845; d) T. Truong, K. Klimovica, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9342–9345.
- [18] L. J. Gooßen, N. Rodríguez, F. Manjolinho, P. P. Lange, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2913–2917.
- [19] a) X. Ribas, D. A. Jackson, B. Donnadieu, J. Mahía, T. Parella, R. Xifra, B. Hedman, K. O. Hodgson, A. Llobet, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3117–3120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2991–2994; b) A. E. King, L. M. Huffman, A. Casitas, M. Costas, X. Ribas, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12068–12073.
- [20] a) L. M. Huffman, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9196–9197; b) A. M. Suess, M. Z. Ertem, C. J. Cramer, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9797–9804.
- [21] L. J. Gooßen, N. Rodríguez, C. Linder, P. P. Lange, A. Fromm, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 430–442.
- [22] L. J. Gooßen, B. Zimmermann, C. Linder, N. Rodríguez, P. P. Lange, J. Hartung, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2667–2674.
- [23] S. Bhadra, W. I. Dzik, L. J. Goossen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9938–9941.

Received: May 2, 2014  
Published online on July 7, 2014



### 5.4.2 Decarboxylierende Aminierung von Benzoesäuren

Klassische katalytische Aminierungsreaktionen benötigen präformierte Arylchloride oder Arylboronsäuren, die unter redoxneutralen bzw. oxidativen Bedingungen gekuppelt werden. Ein Verfahren ausgehend von Aminen und Carbonsäuren könnte diese zusätzliche Präfunktionalisierung vermeiden. Anstelle von Boronsäuren sollen Arylcarboxylate decarboxyliert und als Arylnucleophile oxidativ mit unfunktionalisierten nucleophilen Aminen gekuppelt werden. Die Herausforderungen einer solchen Umsetzung liegen in den gegensätzlichen Anforderungen an die Reaktionsbedingungen, bei denen einerseits eine Decarboxylierung stattfinden muss, andererseits aber die Oxidation des freien Amins verhindert werden soll. Zum Zeitpunkt der Arbeiten existierte in der Literatur nur ein Beispiel einer decarboxylierenden *ipso*-C-N-Bindungsknüpfung. Patel und Mainolfi veröffentlichten 2012 die decarboxylierende Amidierung von aromatischen Carbonsäuren (Schema 41).<sup>[286]</sup>



Schema 41. Decarboxylierende Amidierung von *ortho*-Nitrobenzoesäuren.

Bei diesem Verfahren wird der Decarboxylierungsschritt durch den Einsatz aktivierter *ortho*-Nitrobenzoesäuren oder anderweitig aktivierter Substrate mit elektronenziehenden oder dirigierenden Gruppen in *ortho*-Position erreicht. Die mögliche Oxidation von freien Aminen bei den drastischen Reaktionsbedingungen wurde umgangen, indem ausschließlich cyclische Amide, cyclischer Harnstoff und Sulfonamide als Reaktionspartner in 5-fachem Überschuss gewählt wurden. Die Wahl des Lösungsmittels beeinflusste das Verhältnis von Kupplungs- und Protodecarboxylierungsprodukt drastisch. Polare Reaktionsmedien wie NMP, DMA oder DMSO begünstigten die Protodecarboxylierung, während beispielsweise Anisol oder Toluol zu den aromatischen Amiden führten. Der Mechanismus und die genaue Rolle von Sauerstoff sind unklar, die Autoren nahmen jedoch eine Beteiligung von Cu(III)-Spezies an.

Basierend auf dieser Arbeit wurde untersucht, ob eine vergleichbare Aminierung bei mildereren Bedingungen mit freien Aminen durchgeführt werden könnte (Tabelle 21.).

Tabelle 21. Amidierung mit Silber als Decarboxylierungskatalysator.

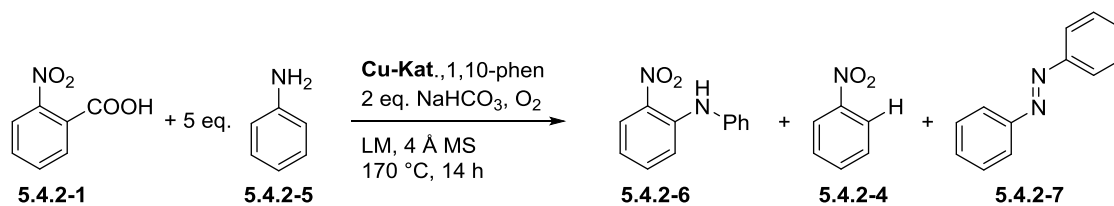


Eintrag	Ag-Kat. (mol%)	T (°C)	LM	5.4.2-3 (%)	5.4.2-4 (%)
1	-	170	Anisol	48	3
2	AgOAc (0.10)	170	Anisol	51	21
3	AgOAc (0.10)	130	Anisol	0	40
4	AgOAc (0.10)	130	DMF	5	30

Reaktionsbedingungen: 0.30 mmol **5.4.2-1**, 1.50 mmol **5.4.2-2**, 0.06 mmol CuCl<sub>2</sub>, 0.06 mmol 1,10-Phenanthrolin, 0.60 mmol NaHCO<sub>3</sub>, 30 mg 4 Å Molekularsieb, O<sub>2</sub>-Atmosphäre, 2 mL LM, 14 h; Ausbeuten mittels GC-Analyse gegenüber Tetradecan als internem Standard bestimmt.

Das Standardsystem lieferte 48 % des Amids **5.4.2-3** und nur Spuren des Nebenprodukts **5.4.2-4** (Eintrag 1). In Gegenwart von AgOAc wurde bei 170 °C mehr Nitrobenzol (**5.4.2-4**) gebildet (Eintrag 2), bei auf 130 °C verminderter Temperatur erfolgte nur noch Protodecarboxylierung (Eintrag 3). In DMF wurde **5.4.2-3** bei 130 °C dagegen in Spuren detektiert (Eintrag 4). Der Silberkatalysator AgOAc vermittelt bei niedriger Temperatur zwar die Decarboxylierung, allerdings erfolgt unter diesen Bedingungen keine Kupplung mit dem Amid, sondern fast ausschließlich Protodecarboxylierung. Daher wurde die Untersuchung freier Amine ausgehend von den Literaturbedingungen durchgeführt (Tabelle 22). Als Modellsubstrat wurde Anilin eingesetzt, da dessen Basizität geringer als die aliphatischer Amine ist (pK<sub>b</sub> von Anilin 9.4, Morpholin 5.6, Methylamin 3.6). Dadurch sollte verhindert werden, dass anstelle der erwünschten Natriumcarboxylate (pK<sub>b</sub> von NaHCO<sub>3</sub> 7.6) nur unreaktive Ammoniumcarboxylate gebildet werden.

Tabelle 22. Decarboxylierende Aminierung mit Anilin.



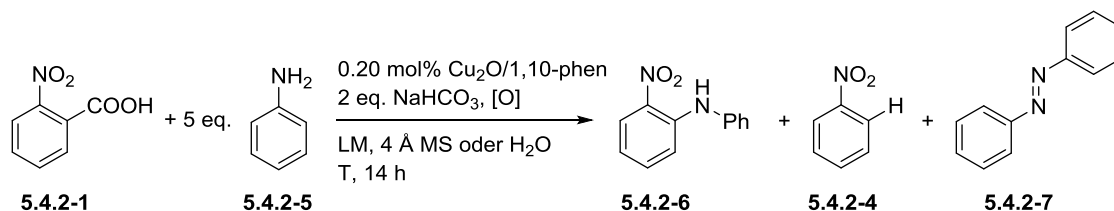
Eintrag	Cu-Kat. (mol%)	1,10-phen (mol%)	LM	5.4.2-6 (%)	5.4.2-4 (%)	5.4.2-7 (%)
1	CuCl <sub>2</sub> (20)	20	Anisol	18	43	27
2	CuCl <sub>2</sub> (20)	20	Diglyme	18	31	26
3	CuCl <sub>2</sub> (20)	20	NMP	2	62	5
4	CuCl <sub>2</sub> (20)	20	DMF	8	46	12
5 <sup>a</sup>	CuCl <sub>2</sub> (20)	20	Anisol	7	75	12
6 <sup>b</sup>	CuCl <sub>2</sub> (20)	20	Anisol	3	29	6
7	Cu(OAc) <sub>2</sub> (20)	20	Anisol	20	51	28
8	Cu <sub>2</sub> O (10)	10	Anisol	21	51	25
1	CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> (20)	20	Anisol	7	61	7
10	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (20)	20	Anisol	11	47	21
11	CuI (20)	20	Anisol	14	45	36

Reaktionsbedingungen: 0.30 mmol **5.4.2-1**, 1.50 mmol **5.4.2-5**, Cu-Kat., 1,10-Phenanthrolin, 0.60 mmol NaHCO<sub>3</sub>, 30 mg 4 Å Molekularsieb, O<sub>2</sub>-Atmosphäre, 2 mL LM, 170 °C, 14 h; Ausbeuten mittels GC-Analyse gegenüber Tetradecan als internem Standard bestimmt; a) Reaktion in der Mikrowelle bei 150 °C, 10 min nach Erreichen der Zieltemperatur, ohne Außenkühlung; b) 0.36 mmol Anilin.

Mit Anilin (**5.4.2-5**) wurde unter Verwendung der Literaturbedingungen bereits 18 % des Produkts **5.4.2-6** erhalten, jedoch überwiegte die Protodecarboxylierung mit 43 % **5.4.2-4**. Außerdem wurden 27 % Azobenzol (**5.4.2-7**) durch Oxidation des im Überschuss eingesetzten Anilins gebildet (Eintrag 1). In Diglyme wurden bei gleicher Produktausbeute nur 31 % **5.4.2-6** gebildet (Eintrag 2). Polar aprotische Lösungsmittel wie NMP und DMF führten wie durch Patel und Mainolfi beobachtet zur bevorzugten Bildung von **5.4.2-4** durch Protodecarboxylierung (Einträge 3, 4). Bei Durchführung in der Mikrowelle bei 150 °C überwiegte ebenfalls die Protodecarboxylierung (Eintrag 5). Ohne den 5-fachen Überschuss an Anilin verringerte sich die Ausbeute von **5.4.2-6** auf 3 %, auch **5.4.2-7** wurde nur noch in 6 % erhalten (Eintrag 6). Der Vergleich verschiedener Kupferkatalysatoren zeigte, dass Cu(OAc)<sub>2</sub> und Cu<sub>2</sub>O zwar eine insgesamt geringfügig höhere Reaktivität als CuCl<sub>2</sub> besaßen, allerdings bei gleichbleibender Selektivität zugunsten von **5.4.2-4** (Einträge 7, 8). Darauf

aufbauend wurde mit  $\text{Cu}_2\text{O}$  die Auswirkung unterschiedlicher Oxidationsmittel auf die Reaktion und insbesondere die Selektivität zugunsten des Produkts **5.4.2-6** untersucht. Tabelle 23 zeigt einen Auszug der Ergebnisse.

Tabelle 23. Auswirkung unterschiedlicher Oxidationsmittel.



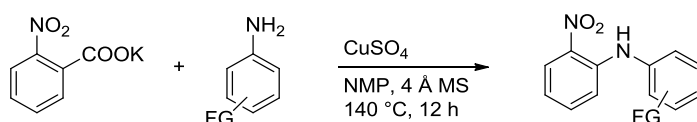
Eintrag	[O]	$\text{H}_2\text{O}$ (eq.)	T (°C)	LM	<b>5.4.2-6</b> (%)	<b>5.4.2-4</b> (%)	<b>5.4.2-7</b> (%)
1	-	-	170	Anisol	0	80	0
2	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	-	170	Anisol	0	58	0
3	$\text{MnF}_3$	-	170	Anisol	0	83	0
4	$\text{KMnO}_4$	-	170	Anisol	2	77	9
5	$\text{MnO}_2$	-	170	Anisol	7	72	4
6	BQ	-	170	Anisol	20	70	0
7	NMO	-	170	Anisol	0	77	0
8	DDQ	-	170	Anisol	0	25	0
9	$\text{O}_2$	1	170	Anisol	27	43	32
10	$\text{O}_2$	1	150	Anisol	22	69	20
11	$\text{O}_2$	2	150	Anisol	20	64	21
12	$\text{O}_2$	1	150	Diglyme	39	40	28
13 <sup>a</sup>	$\text{O}_2$	-	150	Diglyme	2	50	0

Reaktionsbedingungen: 0.30 mmol **5.4.2-1**, 1.50 mmol Anilin, 0.06 mmol  $\text{Cu}_2\text{O}$ ., 0.06 mmol 1,10-Phenanthrolin, 0.60 mmol  $\text{NaHCO}_3$ , 30 mg 4 Å Molekularsieb,  $\text{O}_2$ -Atmosphäre oder 0.30 mmol Oxidationsmittel,  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 mL LM, 14 h; Ausbeuten mittels GC-Analyse gegenüber Tetradecan als internem Standard bestimmt; a) 0.30 mmol Kalium-2-nitrobenzoat, 0.60 mmol DBU anstelle von  $\text{NaHCO}_3$ .

Ohne zusätzliches Oxidationsmittel wurde ausschließlich 80 % **5.4.2-4** durch Protodecarboxylierung gebildet (Eintrag 1). Unter den getesteten Oxidationsmitteln (Einträge 1-8) lieferte nur BQ eine mit Sauerstoff vergleichbare Ausbeute, allerdings fand im Gegensatz zu Sauerstoff mit BQ keine Oxidation zum Azobenzol statt (Eintrag 6). Entgegen der Erwartung führte die Zugabe von Wasser zum Referenzsystem nicht zu mehr Protodecarboxylierung, sondern zu einer auf 27 % erhöhten Ausbeute an **5.4.2-6** (Eintrag 9). Erst bei Absenkung der Temperatur auf 150 °C veränderte sich das Verhältnis von **5.4.2-6** und **5.4.2-4** deutlich zugunsten des Nitrobenzols (Eintrag 10). Die Reaktion tolerierte auch

einen mehrfachen Überschuss an Wasser (Eintrag 11). In Diglyme, das im Gegensatz zu Anisol vollständig mit Wasser mischbar ist, wurde **5.4.2-6** bei 150 °C in 39 % Ausbeute erhalten (Eintrag 12). Dabei lag das Verhältnis **5.4.2-6/5.4.2-4** bei ca. 1, was die bisher beste Selektivität darstellt. Kontrollreaktionen zeigten, dass die Abwesenheit von aciden Protonen dabei nicht zur Verbesserung der Selektivität führte (Eintrag 13). Die gebildeten 50 % **5.4.2-4** resultierten dabei vermutlich aus restlichem Wasser in der eingesetzten Base DBU, die nur über Molekularsieb vorgetrocknet wurde.

Die Reaktionsoptimierung wurde an diesem Punkt abgebrochen, da die Ausbeute nicht über 40 % gesteigert und die konkurrierende Protodecarboxylierung nicht zurückgedrängt werden konnte. Der hohe Überschuss an Anilin und das gebildete Azobenzol erschweren außerdem die Aufarbeitung des Produkts erheblich, was den synthetischen Wert der Umsetzung fraglich erscheinen lässt. Etwa in diesem Zeitraum wurde von Jia *et al.* eine vergleichbare decarboxylierende Aminierung vorgestellt (Schema 42).<sup>[287]</sup>

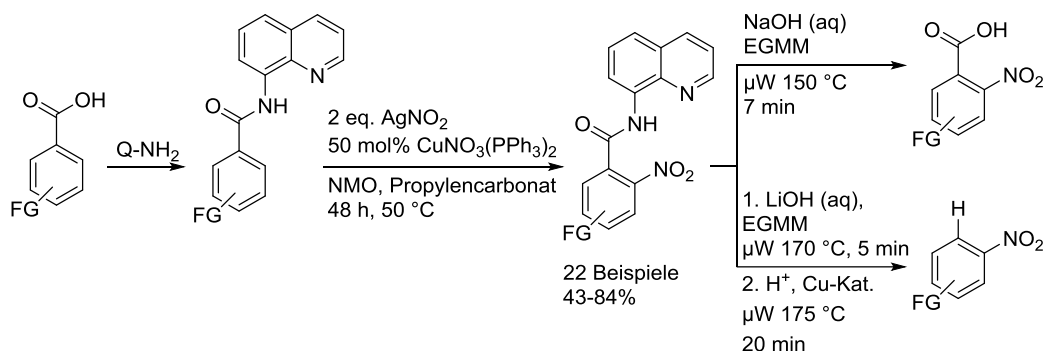


Schema 42. Decarboxylierende Aminierung stöchiometrisch in Kupfer.

Dabei werden *ortho*-Nitrobenzoate mit Anilinen und stöchiometrischen Mengen  $\text{CuSO}_4$  umgesetzt. Die Oxidation des Anilins wird dabei durch den Verzicht auf zusätzliche Oxidationsmittel verhindert, außerdem wird das Anilin nur im Unterschuss eingesetzt. Die Autoren beschreiben die Optimierung der Reaktion anhand der analogen decarboxylierenden Amidierung. Dabei werden stöchiometrische Mengen  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  als Decarboxylierungskatalysator benötigt. Die hier beschriebene decarboxylierende Aminierung mit Anilinen scheint dagegen ohne Silberkatalysator bereits bei 140 °C abzulaufen, was für reine Kupfersysteme eine relativ niedrige Temperatur darstellt.

## 5.1 Zusammenfassung

Im zweiten Teilprojekt wurde ein neuer Zugang zu in *ortho*-Position nitrierten aromatischen Carbonsäurederivaten entwickelt. Da eine direkte carboxylatdirigierte *ortho*-Nitrierung nicht gelang, wurde die Säuregruppe temporär mit einer dirigierenden Gruppe derivatisiert (Schema 43).



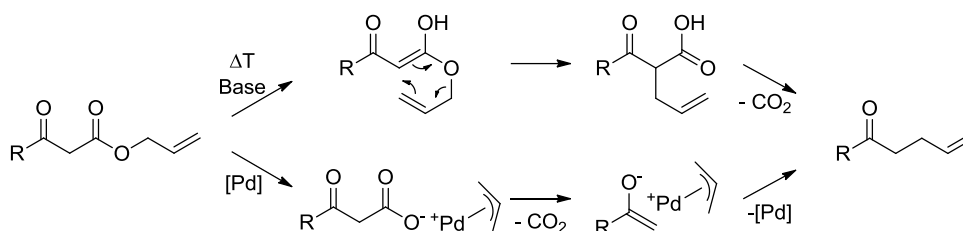
Schema 43. *Ortho*-Nitrierung aromatischer Carbonsäureamide und anschließende Abspaltung der dirigierenden Gruppe.  $\mu$ W = Mikrowelle.

Die einzigartig effektive dirigierende Gruppe ermöglicht die *ortho*-selektive Nitrierung von substituierten aromatischen Carbonsäuren bei nur 50 °C. Der präformierte Kupferkomplex  $\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_2$  vermittelt zusammen mit dem Oxidationsmittel NMO selektiv die Mononitrierung in guten Ausbeuten. Das System toleriert eine große Breite funktioneller Gruppen, sowie fünf- und sechsgliedrige Heteroaromaten.

Im Gegensatz zu klassischen Verfahren mit stickstoffhaltigen dirigierenden Gruppen, die im Produkt verbleiben, gelang es uns, eine schnelle Methode zur mikrowellenunterstützten Verseifung zu entwickeln. Abhängig von der Wahl der Reaktionsbedingungen ist es dadurch möglich, nach der Nitrierung *in situ* eine Protodecarboxylierung des aktivierten *ortho*-Nitrobenzoats durchzuführen und den Nitroaromaten zu erhalten. Durch diese formal spurlos dirigierte Reaktion wurde beispielsweise *meta*-Nitrotoluol erhalten, ein Isomer, das durch klassische Nitrierung von Toluol normalerweise nicht zugänglich ist. Alternativ kann die Verseifung auch nur bis zum Carboxylat durchgeführt werden, welches dann als Anker für anschließende decarboxylierende Kupplungsreaktionen fungieren kann.

## 6 Decarboxylierende Allylierung von Allylbenzoaten

Die decarboxylierende Allylierung von Allylbenzoaten stellt die konsequente Fortführung des Konzepts der decarboxylierenden Allylierungen dar. Bereits 1940 wurde, basierend auf der Claisen-Umlagerung,<sup>[288]</sup> durch Carroll die thermische Umlagerung von  $\beta$ -Ketocarbonsäureallylestern zu  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Ketonen vorgestellt.<sup>[289]</sup> Dabei wird zunächst basenkatalysiert ein Enol gebildet, das durch eine [3,3]-sigmatrope Claisen-Umlagerung und anschließende Decarboxylierung zum Produkt umgesetzt wird (Schema 44).



Schema 44. Thermische Carroll-Umlagerung (oben) und palladiumkatalysierte Version von Tsuji und Saegusa (unten).

Tsuji und Saegusa entwickelten später palladiumkatalysierte Versionen dieser Umsetzung, bei denen auf den Einsatz einer Base verzichtet werden kann.<sup>[290-292]</sup> Bei diesen Reaktionen erfolgt eine oxidative Addition einer O-Allyl-Bindung an ein Pd(0)-Zentrum. Der intermediäre  $\eta^3$ -Allyl-Palladiumcarboxylatkomplex reagiert dann unter  $\text{CO}_2$ -Extrusion zum Allyl-Palladiumenolat, welches durch reduktive Eliminierung das Produkt freisetzt. Tunge und Stoltz entwickelten das Konzept zu größerer Breite und demonstrierten eine Vielzahl synthetischer Anwendungen.<sup>[293]</sup>

Diese Art der C-C-Kupplung zeichnet sich dadurch aus, dass auf Organometallverbindungen der Kohlenstoffhalogenide verzichtet werden kann. Die benötigten Kohlenstoffelektrophile und -nucleophile werden stattdessen direkt aus leicht zugänglichen Estern in situ erhalten. Die benötigten Carbonsäuren und Allylalkohole sind kommerziell und synthetisch leicht erhältlich, die Gesamtreaktion setzt zudem als einzige Nebenprodukte Wasser aus der Veresterung und unbedenkliches  $\text{CO}_2$  frei.

Die darauf basierende decarboxylierende Allylierung von Benzoesäureallylestern wurde zum größten Teil bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit entwickelt. Die vollständige Untersuchung der Anwendungsbreite, sowie die Fertigstellung des Manuskripts erfolgten jedoch erst während der Dissertation. Außerdem enthält die Publikation die von Matthias Grünberg entwickelte Nickel-katalysierte decarboxylierende Allylierung.

**JOHN WILEY AND SONS LICENSE  
TERMS AND CONDITIONS**

Jul 15, 2016

This Agreement between Kai Pfister ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	3910121238257
License date	Jul 15, 2016
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Advanced Synthesis & Catalysis
Licensed Content Title	Synthesis of Allylarenes via Catalytic Decarboxylation of Allyl Benzoates
Licensed Content Author	Kai F. Pfister, Matthias F. Grünberg, Lukas J. Gooßen
Licensed Content Date	Sep 24, 2014
Licensed Content Pages	5
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Katalytische Verfahren zur Valorisierung von Carbonsäurederivaten
Expected completion date	Nov 2016
Expected size (number of pages)	160
Requestor Location	Kai Pfister Theodor-Heuss-Str. 3  Kaiserslautern, Rlp 67663 Germany Attn: Kai Pfister
Publisher Tax ID	EU826007151
Billing Type	Invoice
Billing Address	Kai Pfister Theodor-Heuss-Str. 3  Kaiserslautern, Germany 67663 Attn: Kai Pfister
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

**TERMS AND CONDITIONS**

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with




DOI: 10.1002/adsc.201400624

## Synthesis of Allylarenes *via* Catalytic Decarboxylation of Allyl Benzoates

Kai F. Pfister,<sup>a</sup> Matthias F. Grünberg,<sup>a</sup> and Lukas J. Goossen<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, University of Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany  
Fax: (+49)-631-205-3921; e-mail: goossen@chemie.uni-kl.de

Received: June 26, 2014; Revised: July 24, 2014; Published online: September 24, 2014

 Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/adsc.201400624>.

**Abstract:** A catalyst system consisting of the palladium(0) complex Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> and tri(*p*-tolyl)phosphine was found to efficiently promote the decarboxylation of allyl benzoates with formation of allylarenes. This catalytic C–O activation followed by extrusion of carbon dioxide and C–C bond formation represents a sustainable alternative to traditional waste-intensive cross-couplings. The scope of the transformation includes allyl and cinnamyl esters of various *ortho*-substituted benzoic acids. For particularly activated substrates, the palladium catalyst can optionally be replaced by an inexpensive nickel complex.

**Keywords:** allylation; decarboxylation; homogeneous catalysis; nickel; palladium

Over the past decades, transition metal-catalyzed cross-coupling reactions have become established as powerful tools for the regioselective formation of C–C bonds.<sup>[1]</sup> In redox-neutral transformations, coupling occurs between a carbon electrophile and a carbon nucleophile, usually an organometallic reagent. However, the synthetic value of such transformations depends on the availability and stability of the starting materials, which are normally synthesized in additional, waste-intensive steps. In recent years, the interest in sustainable and salt-free alternatives has grown considerably, and the use of cheap and easily available carboxylic acids as coupling partners has received tremendous attention.<sup>[2]</sup>

In decarboxylative couplings, organometallic reagents are replaced by simple carboxylates as the nucleophilic coupling partner. This concept has found application in the synthesis of biaryls<sup>[3]</sup> and aryl ketones,<sup>[4]</sup> and for introducing allyl and benzyl groups.<sup>[5]</sup> The catalytic activation of C–O bonds has allowed the replacement of ecologically questionable organo-

halides by ethers or carboxylates as the carbon electrophiles. Prominent examples include Tsuji–Trost allylations of allyl esters,<sup>[6]</sup> as well as Ni-catalyzed cross-couplings of anisoles or aryl pivalates with organometallic reagents.<sup>[7]</sup>

The two innovative concepts of C–O activation and decarboxylative coupling are combined in the catalytic decarboxylation of allyl carboxylates (Scheme 1, *top*). This reaction type was pioneered by the groups of Tsuji<sup>[8]</sup> and Saegusa,<sup>[9]</sup> and advanced to synthetic maturity by Tunge,<sup>[2c,10]</sup> Stoltz,<sup>[11]</sup> and others. However, its scope has long remained limited to activated structures that, upon decarboxylation, lead to stabilized carbanions, for example, enolates.<sup>[9]</sup> Such carboxylate substrates, for example,  $\alpha$ -oxo esters or dialkyl malonates, readily extrude CO<sub>2</sub> even without a catalyst. Just recently, the reaction concept was extended to a class of non-activated carboxylates. Thus, a combination of palladium and nucleophilic organocatalysts was shown to catalyze the conversion of allyl  $\alpha$ -oxocarboxylates into the corresponding  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones in a decarboxylation/isomerization sequence (Scheme 1, *center*).<sup>[12]</sup>

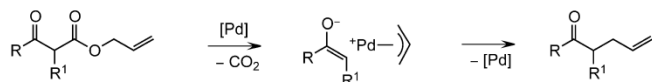
It would be highly desirable to use a related reaction concept also for the decarboxylative allylation of non-activated carboxylic acids, for example, simple benzoic acids. The allylbenzene scaffold is a common structural motif,<sup>[13]</sup> and the allyl moiety is a versatile anchor for further derivatization.<sup>[14]</sup> However, the only example of an allylarene synthesis *via* decarboxylative coupling is the reaction of dimethoxybenzoates with allyl halides reported by Liu et al., which calls for an elaborate palladium/copper catalyst system and three equivalents of silver carbonate.<sup>[5a]</sup>

We herein present the first example of a decarboxylative allylation of benzoates that requires only a catalytic amount of metal and no stoichiometric additive, thus generating volatile CO<sub>2</sub> as the only by-product.

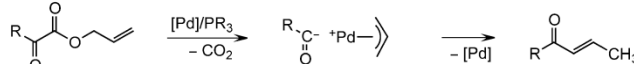
We started the catalyst development by using allyl pentafluorobenzoate as a model substrate, since this benzoic acid decarboxylates easily in the presence of

**previous work:**

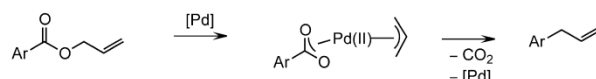
Tsuji, Saegusa, Tunge, Stoltz and others:



our group:


**this work:**

decarboxylation of allyl benzoates:


**Scheme 1.** Decarboxylative allylation of allyl esters.

palladium catalysts that are also known to efficiently insert into allyl-C–O bonds.<sup>[15]</sup> With Liu's catalyst system, the allylbenzene was observed in only 31% yield, along with pentafluorobenzene. The monometallic palladium catalyst that had been employed in the decarboxylative allylation of  $\alpha$ -oxocarboxylates [2.5 mol% Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/25 mol% P(*p*-Tol)<sub>3</sub>] gave only 7% yield (Table 1, entry 1).

However, the yields increased when lowering the amount of P(*p*-Tol)<sub>3</sub>, so that with 2.5 mol%, 42% of **2a** were obtained. Even lower phosphine amounts gave inferior results (Table 1, entries 1–5). Systematic variation of the Pd catalyst revealed that Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> is optimal, although Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and Pd(OAc)<sub>2</sub> are also active (Table 1, entries 6–9). Control experiments confirmed that the reaction does not take place in the absence of palladium (Table 1, entry 23).

Changing the solvent to 1,4-dioxane gave a decisive step-up in the yields, whereas other solvents were less effective (Table 1, entries 10–14). In comparison to other triarylphosphines (Table 1, entries 15–18) and trialkylphosphines (Table 1, entries 19 and 20), P(*p*-Tol)<sub>3</sub> gave the best results. The reaction temperature also has a profound influence on the reaction outcome. At the optimum temperature of 110 °C, **2a** was obtained in near quantitative yield (Table 1, entry 21). It is remarkable that double bond migration, as occurs quantitatively in the case of  $\alpha$ -oxocarboxylates, is not observed.

Having thus identified an efficient catalytic system, we next investigated the scope of the new reaction. As can be seen from Table 2, various substituted allyl benzoates could be converted to the corresponding allylbenzenes in good to excellent yields. It is not surprising that the scope with regard to the benzoic acids remains limited to substrates that can be easily decarboxylated with palladium catalysts.<sup>[15]</sup> *ortho*-Nitroben-

**Table 1.** Optimization of the reaction conditions.<sup>[a]</sup>

#	Catalyst	PR <sub>3</sub> (mol%)	Solvent	Yield [%] <sup>[b]</sup>
1	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub> (25)	toluene	7
2	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub> (10)	toluene	29
3	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub> (5)	toluene	34
4	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub> (2.5)	toluene	42
5	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	–	toluene	29
6	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	–	toluene	7
7	Pd(OAc) <sub>2</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	toluene	28
8	PdCl <sub>2</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	toluene	0
9	Pd(acac) <sub>2</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	toluene	0
10	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	anisole	50
11	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	1,4-dioxane	73
12	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	diglyme	34
13	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	NMP	43
14	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	DMSO	21
15	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	1,4-dioxane	35
16	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,4-dioxane	27
17	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,4-dioxane	25
18	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P(2-furyl) <sub>3</sub>	1,4-dioxane	58
19	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	PCy <sub>3</sub>	1,4-dioxane	15
20	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub>	1,4-dioxane	9
21 <sup>[c]</sup>	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	1,4-dioxane	99
22 <sup>[d]</sup>	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	1,4-dioxane	13
23	–	P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	1,4-dioxane	0

<sup>[a]</sup> Reaction conditions: **1a** (0.50 mmol), palladium (5 mol%), PR<sub>3</sub> (2.5 mol% unless otherwise specified), solvent (2.5 mL), N<sub>2</sub> atmosphere, 100 °C, 24 h.

<sup>[b]</sup> Yields were determined by GC analysis using *n*-tetradecane as internal standard.

<sup>[c]</sup> 110 °C.

<sup>[d]</sup> 90 °C.

**Table 2.** Scope of the decarboxylation.<sup>[a]</sup>

$\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^2$  (1a-t)
  $\xrightarrow[\text{1,4-dioxane, 110 }^\circ\text{C, 24 h}]{\text{Pd}_2(\text{dba})_3 (2.5 \text{ mol}\%), \text{P}(p\text{-Tol})_3 (2.5\text{--}5 \text{ mol}\%)}$ 
 $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^2$  (2a-t)
  $\quad$ 
 $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^2$  (3a-t)

Product	Yield [%] (2:3)	Product	Yield [%] (2:3)
	88 (99:1)		99 (99:1)
	68 <sup>[b]</sup> (99:1)		97 (99:1)
	76 <sup>[c]</sup> (97:3)		92 (99:1)
	92 (98:2)		22 (96:4)
	61 <sup>[d]</sup> (99:1)		87 (99:1)
	99 <sup>[b]</sup> (97:3)		99 <sup>[f]</sup> (98:2)
	66 <sup>[e]</sup> (97:3)		97 <sup>[f]</sup> (98:2)
	87 (99:1)		trace <sup>[f]</sup>
	0		90 (99:1)
	95 (98:2)		84 (99:1)

zoates and other substrates bearing only one substituent in the *ortho*-position were unreactive. Polyfluorinated arenes gave particularly high yields, and methoxy-substituted arenes were also smoothly converted (**2f**, **g**).

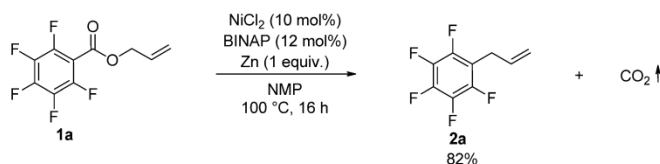
On the allyl side, several substituents were tolerated both in the 2- and 3-positions. Bulky substituents such as 3-cyclohexyl groups (**2n**, **r**) seem to hamper the reaction, whereas 3-phenyl groups lead to even better yields.

Double bond migration with formation of **3** was observed in less than 4% yield for substrate **2n**, which bears a cyclohexyl-substituted allyl group, and in even smaller amounts for all other products.

We next investigated whether this transformation is restricted to palladium catalysts only. Nickel(0) complexes appeared to be promising candidates, since they had successfully been used in C–O activation.<sup>[7]</sup> Indeed, a systematic survey revealed that allyl pentafluorobenzoate can efficiently be decarboxylated by a Ni(0) catalyst generated *in situ* from nickel(II) chloride, BINAP, and zinc powder (see the Supporting Information, Table S1). With this system, **2a** was obtained in 82% yield at 100 °C in NMP (Scheme 2).

For the 2,6-difluorobenzoate, the allylarene **2d** was obtained in 39% yield after 16 h at 150 °C using a dppe ligand. For even less activated substrates such as **1g** or **1k**, the product was obtained only in traces using this prototypical nickel catalyst.

In conclusion, the advantageous concept of forming C–C bonds by catalytic ester decarboxylation was successfully employed for benzoic acid substrates. In the presence of a Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/P(*p*-Tol)<sub>3</sub> catalyst, various allylarenes were synthesized in good yields, along with CO<sub>2</sub> as the only by-product. Particularly activated substrates can also be converted by inexpensive nickel catalysts. Further catalyst development aiming at extending this sustainable transformation to the entire range of allyl benzoates is currently underway.



**Scheme 2.** Nickel-catalyzed decarboxylative allylation of pentafluorobenzoates.

<sup>[a]</sup> Reaction conditions: Allyl ester **1a–t** (1.00 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (2.5 mol%), P(*p*-Tol)<sub>3</sub> (2.5 mol%), 1,4-dioxane (4 mL), N<sub>2</sub> atmosphere, 110 °C, 24 h, isolated yields, product ratios were determined by <sup>19</sup>F NMR and GC analysis.

<sup>[b]</sup> 4 mol% P(*p*-Tol)<sub>3</sub>.

<sup>[c]</sup> 5 mol% P(*p*-Tol)<sub>3</sub>.

<sup>[d]</sup> 3.75 mol% P(*p*-Tol)<sub>3</sub>.

<sup>[e]</sup> 5 mol% Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 5 mol% P(*p*-Tol)<sub>3</sub>.

<sup>[f]</sup> 130 °C.

## Experimental Section

### General Procedure for the Palladium-Catalyzed Decarboxylative Allylation

A 20-mL vessel was charged with Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (22.9 mg, 0.025 mmol) and tri-*p*-tolylphosphine (7.76 mg, 0.025 mmol) and the vessel was brought under an atmosphere of dry nitrogen. 1,4-Dioxane (4 mL) and allyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**1a**, 252 mg, 1.00 mmol) were added *via* syringe and the mixture was stirred at 110 °C for 24 h. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with *n*-pentane (20 mL), washed with aqueous 1 N NaOH (3 × 20 mL), water (20 mL) and brine (20 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and filtered. The solvent was removed at ambient pressure and the products **2a–t** were isolated from the residue by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O/*n*-pentane gradient).

### Synthesis of Allyl 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzene (**2a**)

Following the general procedure, compound **2a** [CAS: 1736-60-3] was synthesized from allyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**1a**, 252 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a colorless liquid; yield: 183 mg (879 μmol, 88%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.82–5.96 (m, 1H), 5.03–5.16 (m, 2H), 3.45 (dt, *J* = 6.4, 1.7 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 145.1 (m), 139.8 (m), 137.2 (m), 132.9 (s), 116.8–117.2 (m), 112.8–113.4 (m), 26.3 (d, *J* = 1.47 Hz); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –144.23 to –144.05 (m, 1F), –157.73 to –157.38 (m, 1F), –163.04 to –162.75 (m, 1F); IR (NaCl): ν = 1655, 1643, 1503, 1443, 1415, 1315, 1299, 1219, 1123, 1011, 983, 911, 895, 752, 692, 624 cm<sup>–1</sup>; HR-MS-EI (TOF): *m/z* = 208.0319 [M<sup>+</sup>], calcd. for C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>F<sub>5</sub>: 208.0311; anal. calcd. for C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>F<sub>5</sub>: C 51.94, H 2.42; found: C 52.20, H 2.59.

### Nickel-Catalyzed Decarboxylative Allylation of **1a**

A crimp-cap reaction vessel was charged with nickel(II) chloride (13.0 mg, 0.10 mmol), BINAP (76.2 mg, 0.12 mmol) and zinc powder (65.4 mg, 1.00 mmol). Under an inert atmosphere, degassed NMP (2 mL) and **1a** (252 mg, 1.00 mmol, 183 μL) were added *via* syringe. The reaction

mixture was stirred at 100°C for 16 h and then cooled to room temperature. The slight pressure build-up caused by the partially dissolved CO<sub>2</sub> was carefully released by piercing the septum with a syringe needle before uncapping. Pentane (20 mL) was added, and the mixture was washed with water (2 × 20 mL) and brine (20 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated (40°C). The crude product was further purified by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane), yielding the allylbenzene **2a** as colorless liquid; yield: 171 mg (0.82 mmol, 82%). The analytical data matched those described for allyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzene [CAS: 1736-60-3].

**Note Added in Proof:** A related reaction stoichiometric in silver was simultaneously disclosed by the Jana group.<sup>[16]</sup>

## Acknowledgements

We thank NanoKat and Saltigo GmbH for financial support and Umicore for the generous donation of catalyst metals.

## References

- [1] a) A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) E. Negishi, A. de Meijere, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2002**.
- [2] a) M. Nilsson, E. Kulonen, S. Sunner, V. Frank, J. Brunvoll, E. Bunnenberg, C. Djerassi, R. Records, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 423–426; b) M. Nilsson, C. Ullenius, U.-Å. Blom, N. A. Zaidi, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1998–2002; c) J. D. Weaver, A. Recio, A. J. Grenning, J. A. Tunge, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1846–1913; d) N. Rodríguez, L. J. Goossen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5030–5048; e) J. Cornella, I. Larrosa, *Synthesis* **2012**, *44*, 653–676; f) L. J. Goossen, F. Collet, K. Goossen, *Isr. J. Chem.* **2010**, *50*, 617–629; g) R. Shang, L. Liu, *Sci. China Chem.* **2011**, *54*, 1670–1687; h) L. J. Goossen, N. Rodríguez, C. Linder, P. P. Lange, A. Fromm, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 430–442.
- [3] a) P. Forgione, M.-C. Brochu, M. St-Onge, K. H. Thesen, M. D. Bailey, F. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11350–11351; b) L. J. Gooßen, G. Deng, L. M. Levy, *Science* **2006**, *313*, 662–664; c) J.-M. Becht, C. Catala, C. Le Drian, A. Wagner, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1781–1783; d) L. J. Goossen, B. Zimmermann, T. Knauber, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7211–7214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7103–7106; e) R. Shang, Y. Fu, Y. Wang, Q. Xu, H.-Z. Yu, L. Liu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9514–9518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9350–9354; f) L. J. Goossen, P. P. Lange, N. Rodríguez, C. Linder, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3906–3909; g) L. J. Goossen, B. Zimmermann, C. Linder, N. Rodríguez, P. P. Lange, J. Hartung, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2667–2674; h) F. Zhang, M. F. Greaney, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4745–4747.
- [4] a) L. J. Goossen, F. Rudolphi, C. Oppel, N. Rodríguez, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3085–3088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3043–3045; b) R. Shang, Y. Fu, J.-B. Li, S.-L. Zhang, Q.-X. Guo, L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5738–5739; c) L. J. Goossen, L. Winkel, A. Döhrring, K. Ghosh, J. Paetzold, *Synlett* **2002**, 1237–1240.
- [5] a) J. Wang, Z. Cui, Y. Zhang, H. Li, L.-M. Wu, Z. Liu, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 663–666; b) R. Shang, Z. Huang, X. Xiao, X. Lu, Y. Fu, L. Liu, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2465–2472.
- [6] a) J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 4387–4388; b) B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921–2944.
- [7] a) E. Wenkert, E. L. Michelotti, C. S. Swindell, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2246–2247; b) E. Wenkert, E. L. Michelotti, C. S. Swindell, M. Tingoli, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4894–4899; c) J. W. Dankwardt, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2482–2486; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2428–2432; d) M. Tobisu, T. Shimasaki, N. Chatani, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4944–4947; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4866–4869; e) K. W. Quasdorf, X. Tian, N. K. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14422–14423; f) B.-T. Guan, Y. Wang, B.-J. Li, D.-G. Yu, Z.-J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14468–14470; g) L. J. Goossen, K. Goossen, C. Stanciu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3621–3624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3569–3571; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3621–3624.
- [8] I. Shimizu, T. Yamada, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3199–3202.
- [9] T. Tsuda, Y. Chujo, S. Nishi, K. Tawara, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6381–6384.
- [10] a) D. K. Rayabarapu, J. A. Tunge, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13510–13511; b) R. R. P. Torregrosa, Y. Ariyaratna, K. Chattopadhyay, J. A. Tunge, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9280–9282; c) I. I. I. Antonio Recio, J. D. Heinzman, J. A. Tunge, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 142–144; see also DOI: 10.1039/C1CC16011G.
- [11] J. T. Mohr, D. C. Behenna, A. M. Harned, B. M. Stoltz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7084–7087; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6924–6927.
- [12] a) N. Rodríguez, F. Manjolinho, M. F. Grünberg, L. J. Goossen, *Chem. Eur. J. Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 13688–13691; b) F. Manjolinho, M. F. Grünberg, N. Rodríguez, L. J. Goossen, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 4680–4683; c) M. F. Grünberg, L. J. Goossen, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *744*, 140–143.
- [13] a) I. Hirono, *Naturally Occurring Carcinogens of Plant Origin: Toxicology, Pathology and Biochemistry*, Elsevier, New York, **1987**; b) B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11262–11263; c) A. Demotie, I. J. S. Fairlamb, F.-J. Lu, N. J. Shaw, P. A. Spencer, J. Southgate, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 2883–2887.
- [14] M. B. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2013**.
- [15] R. Shang, Q. Xu, Y.-Y. Jiang, Y. Wang, L. Liu, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1000–1003.
- [16] A. Hossian, S. Singha, R. Jana, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3934–3937.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Verwendete Materialien und Methoden

#### 7.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Für alle Arbeiten unter Inertgasatmosphäre wurden Schlenktechniken unter Stickstoff als Schutzgas verwendet. Feststoffe wurden an Luft abgewogen und anschließend in den Reaktionsgefäßen unter Ölpumpenvakuum ( $<10^{-3}$  mbar) getrocknet und mit Stickstoff rückbefüllt. Alle Glasgeräte für Reihenversuche und luft- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Synthesen wurden vorher bei 120 °C ausgeheizt und im Vakuum abgekühlt. Flüssige Edukte und Lösungsmittel wurden durch Durchperlen von Argon direkt vor der Verwendung entgast. Kommerziell erhältliche Ausgangskemikalien wurden, wenn nicht anders angegeben, bei einer Reinheit von  $\geq 95$  % direkt eingesetzt, ansonsten durch Standardverfahren gereinigt.<sup>[294]</sup> Lösungsmittel wurden in kommerzieller Qualität direkt verwendet, sofern nicht anders angegeben. Die Trocknung von Lösungsmitteln wurde mit den literaturbekannten Verfahren durchgeführt. Die so getrockneten Lösungsmittel wurden über Molsieben unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

Alle verwendeten Molsiebe der Porengröße 3 oder 4 Å wurden 24 h bei 120 °C im Trockenschrank erhitzt und anschließend im Ölpumpenvakuum ( $<10^{-3}$  mbar) abgekühlt. In Reaktionen verwendete Molsiebe wurden zusätzlich in einem ausgeheizten Mörser zermahlen, unter Ölpumpenvakuum ( $<10^{-3}$  mbar) in der Brennerflamme ausgeheizt und anschließend unter Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt.

In der isomerisierenden Metathese wurde Ethen der Reinheit N4.5 (99.995 %) verwendet. RME wurde wie unten beschrieben dargestellt und nicht wie in der Literatur beschrieben über Aluminiumoxid aktiviert. 1-Hexen wurde in 99 % Reinheit ohne weitere Reinigung eingesetzt.

### 7.1.1 Allgemeine Analytische Methoden

#### *Dünnschichtchromatographie*

Es kamen Polyester-Fertigfolien *POLYGRAM*® mit 0.2 mm Kieselgel 60 F254 der Fa. Macherey-Nagel zum Einsatz. Zur Detektion der Substanzen wurden Fluoreszenzlösungen bei 254 nm genutzt.

#### *Säulenchromatographie*

Die säulenchromatographische Trennung der Produkte wurde mit dem *Combi Flash Companion* der Firma Teledyne Isco-Systems vorgenommen.



Abbildung 42. Companion Flash Chromatographie-System.

Der *Combi Flash Companion* besteht aus einer Aufnahme für eine gepackte Kieselgelsäule und eine Vorsäule zur Probenaufnahme, einer Durchflusszelle mit Diodenarray-Detektor für Wellenlängen von 200 bis 360 nm und einem Fraktionssammler (Abbildung 42). Bei den verwendeten gepackten Säulen handelt es sich um kommerziell erhältliche *TELOS Flash Silica* oder *GRACE Reveleris Silica*-Säulen der Größe 12, 20, 40 und 120 g. Das Mischungsverhältnis des Eluens kann durch die Software *PeakTrak* mittels zwei Kolbenpumpen auch während der Trennung variiert werden (Abbildung 43). Die Steuerungssoftware bildet das Mischungsverhältnis des Eluens und das Detektorsignal in

Echtzeit ab. Bei Überschreiten einer bestimmten Steigung oder Intensität des Signals werden die Fraktionen gesammelt und von der Software farblich unterschiedlich angezeigt.

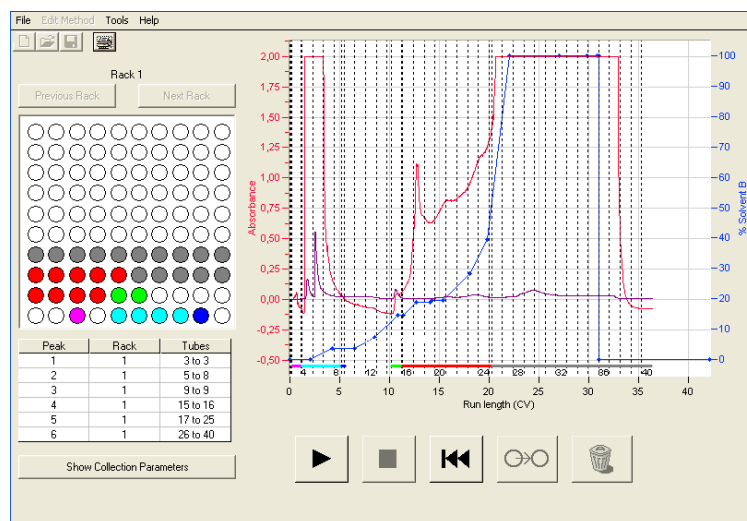


Abbildung 43. *PeakTrak* Steuerungssoftware.

Im Gegensatz zur manuellen Flash-Chromatographie, hat die Trennung mittels des Companion-Systems den Vorteil einer direkten Modifikation des Mischungsverhältnisses des Eluens, was eine verbesserte Trennleistung bei geringerem Zeitaufwand erlaubt.

### *Gaschromatographie*

Für GC-Analysen wurde ein Hewlett Packard 6890 Gaschromatograph verwendet. Als Trägergas diente Stickstoff mit einer Flussrate von 44 mL/ min (0.64 bar Druck). Die Injektortemperatur betrug 220 °C bei einem Split-Verhältnis von 1:20. Zur Trennung wurde eine HP-5-Säule mit 5 % Phenyl-Methyl-Siloxan (30 m × 320 µm × 0.25 µm) der Fa. Agilent verwendet. Standardmäßiges Temperaturprogramm: Anfangstemperatur 60 °C (2 Min.), linearer Temperaturanstieg (30 °C·Min<sup>-1</sup>) auf 300 °C, Endtemperatur 300 °C (3 Min.). Zur Detektion kam ein Flammenionisationsdetektor (FID) mit 330 °C Detektortemperatur zum Einsatz.

Zur Analytik von olefinischen Stoffgemischen bzw. Kraftstoffproben wurde die Messmethode entsprechend angepasst. In diesem Fall begann das Temperaturprofil bei 60 °C (4 min), gefolgt von einem linearen Anstieg auf 300 °C (2 °C/min) und anschließend 10 min bei dieser Temperatur. Die Injektortemperatur betrug 260 °C. Die Zuordnung der Substanzen im Gemisch erfolgte durch GC-MS und Vergleich mit den Retentionszeiten von Reinsubstanzen.



### *Massenspektrometrie*

Die Messungen von Massenspektren erfolgten an dem GC-MS *Saturn 2100 T* der Firma Varian. Die Ionisation erfolgte per Elektronenstoßionisation. Die angegebenen Intensitäten der Signale beziehen auf das Verhältnis zum intensivsten Peak. Für Fragmente mit einer Isotopenverteilung ist jeweils nur der intensivste Peak eines Isotopomers aufgeführt. HR-MS-Messungen erfolgten an einem Waters *GCT Premier* mit Flugzeit-Massendetektor.

ESI-MS Massenspektren wurden auf einem Bruker *Esquire 6000* gemessen. Proben wurden in Acetonitril gelöst und kontinuierlich mit  $3 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  injiziert. Als Trägergas diente Stickstoff bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , in der Ionenfalle wurde Helium als Puffer gas verwendet.

### *Infrarotspektroskopie*

Infrarot-Schwingungsspektren (IR) wurden an einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FT-IR) der Fa. Perkin Elmer gemessen. Alle Messungen erfolgten gegen Luft als Hintergrund in einem Bereich von 4000 bis 400 Wellenzahlen. Flüssige Proben wurden als Film zwischen NaCl-Plättchen aufgebracht. Außerdem wurde ein Perkin Elmer *Spectrum 100* ATR-FT-IR Gerät verwendet. Die Lage der Schwingungsbanden wird in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben, wobei die Intensität der Banden durch die Angaben s (strong), m (medium) und w (weak) gekennzeichnet ist.

### *Kernresonanzspektroskopie*

$^1\text{H}$ -NMR, breitbandenkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^{31}\text{P}$ -NMR und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren wurden bei Raumtemperatur an den FT-NMR-Spektrometern *DPX 400* und *Avance 600* der Fa. Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind in ppm-Einheiten der  $\delta$ -Skala angegeben, als interner Standard dienten die Resonanzsignale der Restprotonen des verwendeten deuterierten Lösungsmittels, das bei den jeweiligen Daten angegeben ist. Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett eines Dubletts, dt = Dublett eines Triplets, t = Triplet, q = Quartet, m = Multipllett. Die Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hertz [Hz] abgegeben. Bearbeitung und Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm ACD-Labs 12.0 (Advanced Chemistry Development Inc.).

### *Schmelzpunkte*

Schmelzpunkte wurden an einem Mettler *FP 61* mit einem optischen Sensor zur automatischen Erkennung des Schmelzpunktes gemessen.

### *Elementaranalysen*

Verbrennungsanalysen (C,H,N) wurden durch die Analytikabteilung an einem Elemental Analyzer *vario Micro cube* gemessen.

### *Hochleistungsflüssigkeitschromatographie*

HPLC-Analysen wurden mit einem Shimadzu LC-2010A und einer Reversed Phase Säule vom Typ *LiChrospher 60 RP-select B* (5  $\mu$ m) von Merck durchgeführt. Die Temperatur betrug konstant 50 °C. Als Eluens diente ein Wasser/Acetonitril-Gradient mit dem folgenden Profil: 5 % Acetonitril (1 min), dann linearer Anstieg auf 50 % Acetonitril innerhalb 2.5 min, gefolgt von 5.5 min bei diesem Verhältnis. Anschließend linearer Anstieg auf 90 % Acetonitril innerhalb 3 min und dann 1 min bei diesem Verhältnis. Zum Ende der Messung wird das Verhältnis wieder innerhalb 0.5 min auf 5 % Acetonitril zurückgefahren.

#### **7.1.2 Durchführung von Parallelreaktionen**

Alle Reihenversuche wurden in 10, 20 oder 50 mL Headspace-Vials durchgeführt, die mit Aluminium-Bördelkappen mit teflonbeschichteten Butylgummi-Septen verschlossen wurden. Zur Temperierung der Gefäße wurden 8 cm hohe zylindrische Aluminiumblöcke verwendet, die in ihrem Durchmesser genau dem der Heizplatten von Labor-Magnetrührern (z.B. Heidolph Mr 2002) entsprechen. Diese Aluminiumblöcke waren mit zehn 7 cm tiefen Bohrungen vom Durchmesser der Reaktionsgefäße und einer Bohrung zur Aufnahme eines Temperaturfühlers versehen (Abbildung 44).

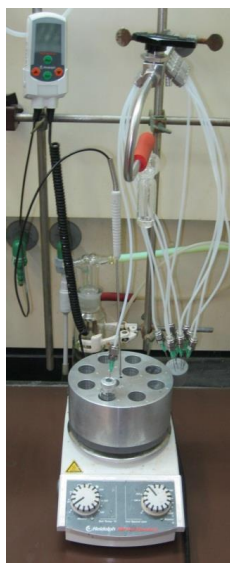


Abbildung 44. 10-fach Heizblock mit Rührwerk und Vakuumverteiler.

Zum gleichzeitigen Evakuieren und Rückbefüllen von jeweils zehn Gefäßen wurden Vakuumverteiler zum Anschluss an die Schlenk-Linie verwendet. Dazu wurden jeweils zehn vakuumfeste 3 mm Teflonschläuche jeweils an einem Ende mit Adaptern zur Aufnahme von Luer-Lock-Spritzennadeln verbunden und mit dem anderen Ende an ein Stahlrohr angeschlossen, das über einen Vakuumschlauch mit der Schlenk-Linie verbunden werden kann.

Zur Durchführung von Katalyse-Reihenversuchen wurden die festen Einsatzstoffe an der Luft oder in der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre in die Reaktionsgefäße eingewogen, 15 mm Magnet-Rührkerne zugegeben und die Gefäße mittels einer Bördelzange mit Septumkappen luftdicht verschlossen. Jeweils 10 Reaktionsgefäße wurden in die Bohrungen eines Aluminiumblocks gesteckt und über Hohnadeln, die durch die Septenkappen gebohrt wurden, mit dem Vakuumverteiler verbunden.

Die Reaktionsgefäße wurden danach gemeinsam dreimal nacheinander evakuiert und mit Stickstoff oder einem Reaktionsgas rückbefüllt. Nachdem die Reaktionsgefäße auf diese Weise mit einer Atmosphäre versehen waren, wurde an der Vakuumlinie über ein Überdruckventil ein Druckausgleich mit der Außenatmosphäre hergestellt. Mit Hilfe von Spritzen wurden gegebenenfalls flüssige Reagenzien und Lösungsmittel durch die Septenkappen hindurch injiziert. Danach wurden die Nadeln des Vakuumvertailers entfernt und der Aluminiumblock auf Reaktionstemperatur gebracht. Alle Temperaturangaben beziehen sich auf die Temperaturen der Heizblöcke, die erfahrungsgemäß  $\pm 2$  °C von den Temperaturen in den Reaktionsgefäßen abweichen.

Nach Ablauf der Reaktionszeit und dem Abkühlen wurde der Überdruck vorsichtig per Hohnadel abgelassen, *n*-Tetradecan als interner Standard für Gaschromatographie injiziert und die Glasgefäße geöffnet. Mit Hilfe von Einwegpipetten wurden 0.20 mL Probe entnommen, wobei stets auf die Homogenität des Reaktionsgemisches geachtet wurde. Die Proben wurden direkt durch 0.3 mL trockenes Magnesiumsulfat in 2 mL GC-Probengläschen hinein filtriert. Dabei wurden Pasteurpipetten als Filter verwendet, die mit einem Wattepfropfen versehen waren. Bei reaktiven Materialien wurden stattdessen 0.5 mL Probe entnommen und in 6 mL Rollrandgefäße mit 3 mL Ethylacetat und 3 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung überführt. Die beiden Phasen wurde mit Hilfe einer Pipette zunächst gut durchmischt und die Phasentrennung abgewartet. Anschließend wurden jeweils 0.75 mL der organischen Phasen wie oben beschrieben in GC-Probengläschen hinein filtriert. Nachdem die Umsätze und Selektivitäten der Reaktionen relativ zum internen Standard auf diese Weise mittels GC

ermittelt worden waren, wurden Reaktionsgemische, für die die isolierten Ausbeuten bestimmt werden sollten, mit den für die Analytik entnommenen Proben und Aufarbeitungsrückständen wieder kombiniert und mit Hilfe von Standardverfahren quantitativ aufgearbeitet.

Mit Hilfe der beschriebenen Versuchsapparaturen lassen sich Reihenversuche in einem Bruchteil der Zeit durchführen, die bei der Verwendung von Standardtechniken erforderlich wäre. Nur durch die Anwendung dieser Parallelisierungstechniken und durch die Verwendung eines elektronischen Laborjournals war es möglich, die für die Entwicklung der neuen Katalysereaktionen benötigte Zahl an Experimenten innerhalb von so kurzer Zeit durchzuführen und auszuwerten

### **7.1.3 Mikrowellenreaktionen**

Mikrowellenreaktionen wurden in einem Mikrowellenreaktor vom Typ Initiator der Firma Biotage durchgeführt. Die Reaktionsmischungen wurden in ausgeheizten dickwandigen Reaktionsgefäße der Größen 0.2–0.5 mL, 0.5–2.0 mL, 2.0–5.0 mL bzw. 10-20 mL mit teflonbeschichtetem Magnetrührfisch unter Stickstoff durchgeführt. Durch den Parameter Fixed Hold Time beginnt die Reaktionszeit erst mit Erreichen der Reaktionstemperatur. Die Messung der Gefäßtemperatur erfolgt durch einen IR-Sensor, der die Temperatur an der Glaswand bestimmt. Die Gefäße wurden während der Reaktion von außen nicht gekühlt, die Druckluftkühlung wurde erst nach Abschluss der Reaktionsdauer zugeschaltet.

### **7.1.4 Durchführung von Versuchen in Autoklaven und Fisher-Porter-Gläsern**

Reaktionen bei Drücken über 1 bar wurden in Autoklaven aus Edelstahl mit 380 mL Innenvolumen mit Flanschdeckel und Teflondichtung durchgeführt (Abbildung 45).



Abbildung 45. Edelstahl-Autoklav bis 100 bar mit Einsatz für acht Reaktionsvials.

Bis zu jeweils acht 10 mL Reaktionsvials aus Glas wurden an Luft oder in der Glovebox mit Reaktanden und ggf. Lösungsmittel befüllt und mit einer Septumkappe verschlossen. Die Reaktionsgefäße wurden jeweils mit einer Kanüle durch das Septum mit der äußeren Atmosphäre verbunden und in einem Aluminiumeinsatz in den Autoklaven eingesetzt. Danach wurde der Autoklav an Luft oder unter Inertatmosphäre in der Glovebox mit einem Flanschdeckel verschlossen. Je nach verwendeten Edukten und Lösungsmitteln wurde der Autoklav entweder direkt mit dem Reaktionsgas beaufschlagt oder alternativ zuerst dreimal evakuiert und mit Inertgas oder dem Reaktionsgas rückbefüllt. Anschließend wurde der Autoklav in einem Aluminiummantel auf einen Magnetrührer gestellt und die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Thermofühler, der durch den Deckel mit einem Hohlstift bis in den Einsatz der Reaktionsgefäße geführt wurde. Nach Abschluss der Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem Eisbad abgekühlt und der Druck langsam abgelassen, um Substanzverlust und Übersäumen zu vermeiden.

Die (isomerisierenden) Ethenolysen, bei denen Gefäßvolumina von 35 oder 185 mL angegeben sind, wurden in speziellen Fisher-Porter-Druckgefäßen aus Glas durchgeführt. Diese ermöglichen eine Durchführung kleiner Testansätze (< 3 mL bzw. bis 1 mmol) unter Druck mit ausreichend großem Gasvolumen. Im Gegensatz zu Reaktionen im Autoklaven ist das einzelne Reaktionssystem dabei in sich geschlossen und nicht durch die Gasphase mit allen anderen Reaktionsmischungen im Autoklaven verbunden. Bei den Gefäßen handelte es

sich um dickwandige *Ace Glass* Druckgefäße mit maximalem Einsatzdruck bis 12 bar (Abbildung 46).



Abbildung 46. *Ace Glass* Druckgefäß bis 12 bar.

Der Teflon-Schraubdeckel wurde mit einer Gewindebohrung versehen und an einen Standard Dreiwegehahn mit Luer-Lock aus dem HPLC-Sortiment der Firma BOLA angeschlossen. Damit konnte das Gefäß abwechselnd mit der Vakuumlinie und dem Druckgas verbunden werden.

### **7.1.5 Durchführung von Versuchen in Gasflussreaktoren**

Für die isomerisierende Ethenolyse mussten Reaktionsgefäße bereitgestellt werden, die große Stoffmengen bzw. Volumina Ethen bei Atmosphärendruck beinhalten konnten. Außerdem musste die Durchmischung der Gasphase mit der flüssigen Reaktionslösung sichergestellt werden. Um dies zu gewährleisten wurden zwei Gasflussreaktoren konstruiert. Um den Austrag flüchtiger Olefine im Gasstrom zu verhindern, mussten zwischen Reaktionsgefäß und Gasauslass ein Kühler geschaltet werden. Abbildung 47 zeigt den kleinen Flussreaktor aus Glas.



Abbildung 47. Glasreaktor für isomerisierende Metathesen im Gasstrom mit Begasungsrührer.

In diesem können ca. 15 mL (~45 mmol) des Reaktionsgemischs umgesetzt werden (braune Lösung im Bild). Der Gaseinlass erfolgt mittels einer Kanüle durch das Septum auf der rechten Seite. Die Regelung des Gasflusses wird durch ein feines Nadelventil mit Schnellkupplung der Firma Swagelok sichergestellt (Abbildung 48).

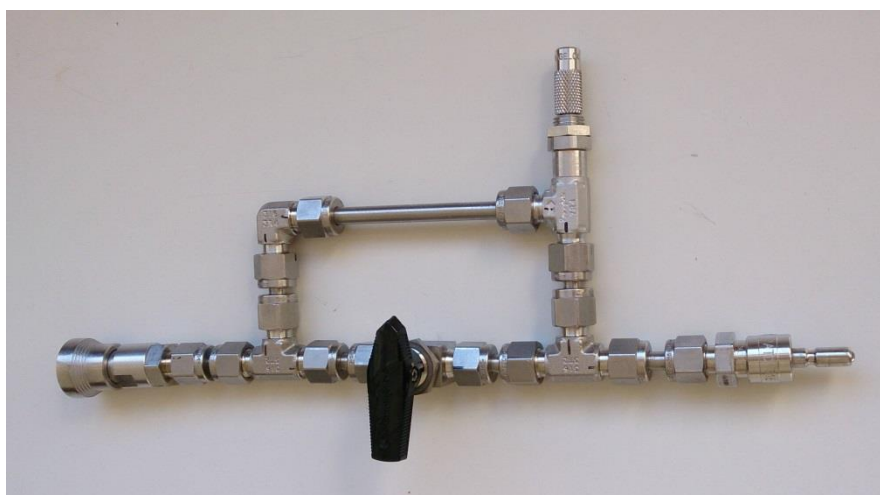


Abbildung 48. Konstruiertes Feinregelventil mit Überbrückung zur schnellen Befüllung.

Die Durchmischung wird mit einem speziellen Begasungsrührer erreicht, der durch eine flammenpolierte Normschliffhülse NS 29 mit zwei Dichtungsringen eingesetzt wird. Die Rührwelle ist im unteren Teil innen hohl und verbindet die Gasphase durch vier Langlöcher (eines davon im Bild erkennbar) auf der Rührwelle über Löcher auf der Rückseite der Rührblätter mit der flüssigen Phase. Bei Rotation des Rührers wird das Gas aus dem Inneren der Rührwelle durch die Zentrifugalkraft in die Lösung gesaugt. Auf der linken Seite des Glasreaktors befindet sich ein Mikrokühler und daneben ein Blasenähler in

Miniaturbauweise, der eine Rückdiffusion von Sauerstoff in das Gefäß verhindert. Alle Einzelteile des Reaktors sind einzeln durch Glashähne voneinander abtrennbar. Dies ermöglicht den Anschluss der Gaszuführung und das getrennte Evakuieren und Rückbefüllen der äußeren Teile.

Der Reaktor wurde in der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre mit den Katalysatoren und den flüssigen Edukten befüllt und mit dem Rührer luftdicht verschlossen. Die gesamte Apparatur wurde anschließend aus der Glovebox entfernt und an einen Rührmotor angeschlossen und in einem Ölbad platziert. Der Kühler wurde mit einem Kryostaten verbunden und auf  $-5\text{ °C}$  temperiert. Die zuvor dreimal inertisierte Gaszufuhr wurde über eine Kanüle und ein Septum mit dem Einlass verbunden. Durch eine weitere Kanüle wurde die gesamte Gaszufuhr und der Einlass des Reaktors mit der Vakuumlínie verbunden und dreimal evakuiert und mit dem Reaktionsgas rückbefüllt. Anschließend wurde die Gaszufuhr und gleichzeitig der Gasauslass geöffnet und die Kanüle zur Vakuumlínie entfernt. Dabei wurde der Gasstrom anfangs erhöht, um die erhöhte Aufnahme von Ethen in die Lösung während der Aufheizphase zu kompensieren. Rührmotor und Heizplatte wurden eingeschaltet ( $500\text{ min}^{-1}$ ) und der Gasstrom nach Erreichen der Reaktionstemperatur langsam auf ca. 1 Blase pro Sekunde heruntergeregelt.

Zur Synthese größerer Mengen von ca. 135 mL ( $\sim 400\text{ mmol}$ ) wurde ein 1 L Parr Autoklav nach analogem Prinzip umgebaut (Abbildung 49).



Abbildung 49. Parr 1 L Gasflussreaktor mit Zusatzkühlung.



Über ein Feinregelventil und eine Schnellkupplung wird auf der linken Seite Ethen eingeleitet. Auf der rechten Seite befindet sich der Auslass durch einen Blasenähler. Auf der Innenseite vor dem Auslassrohr befindet sich eine Kühlschlange, die auf 0 °C gekühlt wird. Im Gegensatz zum Glasreaktor wird das Reaktionsgas nur über der Lösung eingeleitet. Die Durchmischung erfolgt durch einen normalen Propellerrührer ohne Begasungsfunktion. Der Reaktor wird über einen aufgeschweißten Heizmantel, der an einen Umlaufthermostaten angeschlossen ist, beheizt. Vorbereitung und Durchführung der Reaktion erfolgten wie im Glasreaktor. Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgte in allen Fällen wie in Kap. 7.2 beschrieben.

### 7.1.6 Fahrbarer Teststand zum Betrieb des Modellmotors

Da Selbstzünder-Modellmotoren seit den 1960er Jahren durch Glühkerzenmotoren vom Markt verdrängt wurden, mussten verschiedene Motoren gebraucht aufgekauft, gereinigt und restauriert werden. Von den drei bearbeiteten Modellen, einem russischen MAK-15, einem ungarischen FOK-10 und einem ostdeutschen Webra 2.5 konnte nur mit den beiden letztgenannten eine Zündung herbeigeführt werden. Der FOK-10 verlor jedoch durch Wärmeausdehnung beim ersten Testbetrieb mit dem vorgeschriebenen Kraftstoffgemisch ( $\text{Et}_2\text{O}$ , Petroleum, Schmieröl) seine Dichtigkeit und ließ sich nach Abkühlen wegen fehlender Kompression nicht erneut zünden. Der Webra 2.5 Motor konnte bei entsprechender Einstellung von Kompression und Vergaser reproduzierbar betrieben werden. Dieser Motor aus den 1950er Jahren hat einen Hubraum von  $2.46 \text{ cm}^3$ , sowie eine Leistung von 0.25 PS bei 12300 U/Min.

Zum Betrieb wurde ein erhöhter Teststand konstruiert, der es erlaubte, den Motor mit Luftschraube sicher zu betreiben (Abbildung 50). Zu Demonstrationszwecken wurden im späteren Verlauf Räder angebracht.

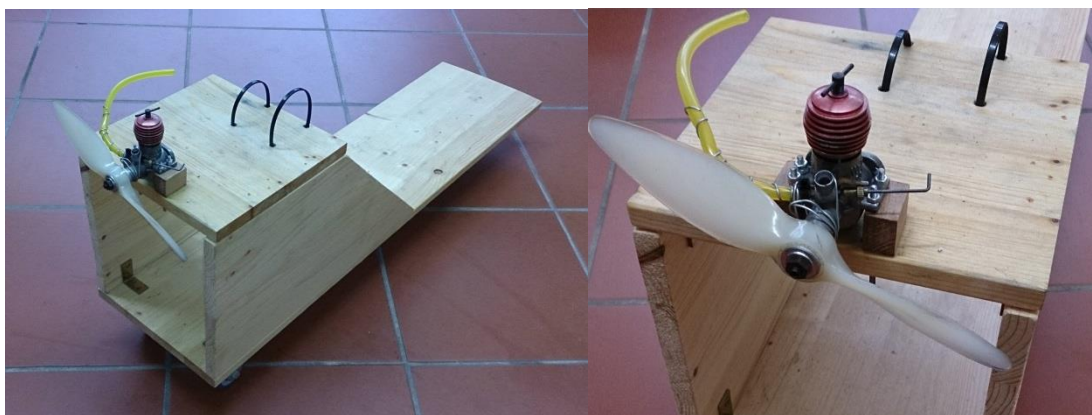


Abbildung 50. Modellmotor auf fahrbarem Teststand.

## 7.2 Herstellung von Biokraftstoff

### 7.2.1 Katalysatoren

Die verwendeten Metathese- und Isomerisierungskatalysatoren sind teilweise kommerziell erhältlich, beispielsweise von Sigma-Aldrich oder Umicore:

**Ru-1**, Umicore M42, CAS 934538-12-2;

**Ru-2**, Umicore M41, CAS 934538-04-2;

**Ru-3**, Umicore M31, CAS 1031262-76-6;

**Ru-4**, Umicore M51, CAS 1031262-71-1;

**Ru-5**, Umicore M72 SIMes, CAS 1030618-02-0;

**Ru-6**, Umicore M74 SIMes, CAS 1030618-11-1;

**Ru-7**, Umicore M91, CAS 1415725-62-0;

**Ru-8**, Umicore M92, CAS 1415725-73-3;

**Ru-9**, Umicore M93, CAS 1415725-68-6;

**Ru-10**, Umicore M22, CAS 1255536-61-8;

**Ru-11**, Umicore M73 SIPr, CAS 1212009-05-6;

**Ru-12**, Umicore M73 SIMes, CAS 1025728-57-7;

**Ru-13**, Umicore M71 SIMes, CAS 1025728-56-6;

**Ru-14**, Umicore M81 SIMes, CAS 1228169-92-3;

**Ru-CAAC**, CAS 959712-80-2 wurde wie unten angegeben dargestellt;

**HG I**, Hoveyda Grubbs I, CAS 203714-71-0;

**IC-1** wurde nach der Literaturvorschrift<sup>[169]</sup> dargestellt und in der Glovebox gelagert, CAS 185812-86-6;

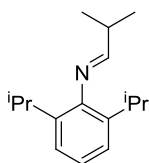
**IC-6**, CAS 930601-66-4;

**IC-7**, CAS 104390-14-9;

**IC-8**, CAS 1360949-97-8.

#### 7.2.1.1 Synthesevorschrift für Ru-CAAC

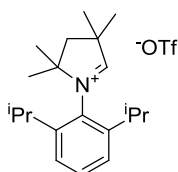
Darstellung von 2,6-bis-Isopropyl-*N*-(2-methylpropyliden)-anilin (**4-3**) [CAS: 603127-17-9]



2,6-Diisopropylanilin (29.5 g, 31.4 mL, 150 mmol) und Isobutanal (23.2 g, 29.3 mL, 315 mmol) wurden in EtOH (300 mL) 2 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das

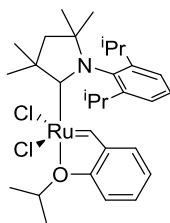
Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand fraktionierend bei vermindertem Druck ( $10^{-3}$  mbar) destilliert. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit (30.0 g, 130 mmol, 86 %) mit einer Reinheit von 90 % (GC) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.15$  (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 6.91 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 3.03 (sept,  $J = 6.7$  Hz, 3H), 1.38 (m, 18H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.74, 148.93, 137.53, 123.81, 122.86, 34.92, 27.61, 23.47, 22.50, 19.04$ .

Darstellung von 1-[2,6-bis(isopropyl)phenyl]-3,4-dihydro-2,2,4,4-tetramethyl-2H-Pyrroliumtriflat (**4-4**) [CAS: 869085-69-8]



Zu einer Lösung aus **4-3** (15.9 g, 62.0 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (46 mL) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung aus LDA (2.0 M, 31.0 mL, 62.0 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (46 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und 2 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der hellbraune feste Rückstand in  $\text{Et}_2\text{O}$  (92 mL) gelöst und 1,2-Epoxy-2-methylpropan (4.84 g, 5.96 mL, 65.1 mmol) zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch weitere 12 h bei RT gerührt wurde, wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  Trifluormethansulfonsäureanhydrid (18.6 g, 10.9 ml, 62.0 mmol) hinzugegeben und nach Erwärmen auf RT 1 h gerührt. Das Rohprodukt wurde filtriert, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 ml) gewaschen und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (70 mL) gelöst. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (10.5 g, 24.1 mmol, 39 %). **M.p.**  $207\text{--}208^\circ\text{C}$ . **IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2972$  (w), 1643 (w), 1463 (w), 1369 (w), 1256 (vs), 1223 (m), 1154 (s), 1055 (w), 1029 (vs), 945 (w), 901 (w), 807 (w), 765 (w), 678 (w), 650 (w).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.48$  (m, 1H), 7.54 (m, 1H), 7.35 (m, 2H), 2.63 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 2.43 (s, 2H), 1.69 (s, 6H), 1.54 (s, 6H), 1.36 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H), 1.18 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 144.39, 131.99, 128.69, 125.34, 122.23, 83.55, 49.09, 48.24, 29.82, 28.32, 26.16, 26.06, 25.32, 22.10$ .

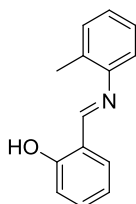
Darstellung von [[1-[2,6-bis(1-methylethyl)phenyl]-3,3,5,5-tetramethyl-2-pyrrolidinylidene]dichloro[[2-(1-methylethoxy- $\kappa$ O)phenyl]methylene- $\kappa$ C]ruthenium(II) (**Ru-CAAC** [CAS: 959712-80-2]).



Hoveyda-Grubbs-I Katalysator (**HG I**, 240 mg, 0.40 mmol), CAAC-Salz **4-4** (418 mg, 0.96 mmol) und KHMDS (235 mg, 1.12 mmol) wurden in THF (13 mL) 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert und das Filtrat eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan:EtOAc, 10:1, v/v) gereinigt und anschließend in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei 0 °C durch Eindiffundieren von *n*-Pentan kristallisiert. **Ru-CAAC** wurde als grüner Feststoff (180 mg, 0.30 mmol, 74 %) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 16.45 (s, 1H), 7.36 (m, 1H), 7.26 (m, 2H), 7.12 (ddd,  $J$  = 8.5, 7.2, 1.6 Hz, 1H), 7.01 (dd,  $J$  = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 6.65 (m, 1H), 6.43 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 4.66 (sept.,  $J$  = 6.1 Hz, 1H), 3.18 (sept.,  $J$  = 6.6 Hz, 2H), 2.27 (s, 6H), 1.78 (s, 2H), 1.73 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 6H), 1.15 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 5H), 0.98 (s, 6H), 0.93 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 153.83, 149.33, 143.67, 137.55, 130.64, 129.94, 126.25, 123.94, 122.29, 113.80, 77.80, 75.47, 56.82, 51.82, 29.94, 29.61, 29.08, 27.33, 24.73, 22.50. (die Signale bei  $\delta$  = 290, 268 lagen außerhalb des gewählten Messbereichs,  $\delta$  = 128.9 wurde vom Lösungsmittelsignal überlagert). **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{NORu}$ : N, 2.31; C, 59.40; H, 7.31. Found N, 2.21; C, 59.35; H, 7.25.

### 7.2.1.2 Versuche zur Synthese des Umicore M42 CAAC-Derivats 4-7

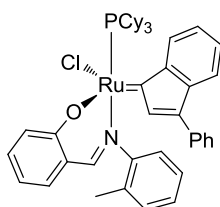
Synthese von 2-[[2-(2-Methylphenyl)imino]methyl]phenol (**4-5**) [CAS: 3246-73-9]



Salicylaldehyd (12.3 g, 10.6 mL, 100 mmol), *o*-Toluidin (10.8 g, 10.8 mL, 100 mmol) und Ameisensäure (0.02 mL, 0.52 mmol) wurden in Ethanol (180 mL) gelöst und 2 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das orangene Rohprodukt wurde fraktionierend bei vermindertem Druck ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) destilliert

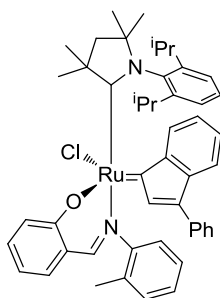
und umkristallisiert (Pentan/Diethylether). Das Produkt wurde als gelber Feststoff (20.0 g, 94.7 mmol, 95 %) erhalten. **IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3061$  (w), 2914 (w), 1935 (w), 1615 (m), 1567 (m), 1484 (m), 1412 (w), 1365 (m), 1278 (m), 1230 (w), 1209 (m), 1177 (m), 1149 (w), 1112 (m), 1035 (w), 966 (w), 936 (w), 909 (m), 835 (m), 797 (m), 751 (vs), 706 (s), 650 (m).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.53$  (s, 1H), 8,63 (s, 1H), 7,45 (m, 2H), 7,32 (m, 2H), 7,25 (m, 1H), 7,16 (m, 1H), 7,10 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7,01 (td,  $J = 7.5, 1.0$  Hz, 1H), 2,46 (s, 3H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 162.21, 161.19, 147.46, 133.08, 132.29, 132.16, 130.67, 126.99, 126.82, 119.32, 119.00, 117.71, 117.19, 18.19$ . **CHN Anal.** Calcd.: N, 6.63; C, 79.59; H, 6.20. Found N, 6.59; C, 79.45; H, 6.24.

#### Synthese der Katalysatorvorstufe **4-6** [CAS 1207179-55-2]



**Umicore M1** (231 mg, 0.25 mmol), 2-[[2-Methylphenyl]imino]methyl]phenol (**4-5**) (52.8 mg, 0.25 mmol) und  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (34.8 mg, 0.13 mmol) wurden in THF (5 mL) 72 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und filtriert, das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde als brauner Feststoff (193 mg, 177  $\mu\text{mol}$ , 71 %) in 75 % Reinheit ( $^{31}\text{P-NMR}$ ) erhalten und direkt weiter umgesetzt.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 37.17$ .

#### Versuch der Synthese des neuen Rutheniumkatalysators **4-7**



Eine Mischung aus Komplex **4-6** (193 mg, 0.24 mmol), CAAC-Salz **4-4** (247 mg, 0.57 mmol), KHMDs (139 mg, 0.66 mmol) und THF (4.7 mL) wurde 24 h bei RT gerührt, anschließend über Celite filtriert, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch [Cyclohexan:EtOAc, 10:1, v/v] gereinigt. Der erhaltene rotbraune Feststoff konnte NMR-spektroskopisch nicht der Zielstruktur zugeordnet werden.

## 7.2.2 Darstellung der ungesättigten Ester

### *Preparation of Rapeseed Methyl Ester (RME)*

Transesterification was performed by adding commercial rapeseed oil (500 mL) to a stirred solution of NaOH (2.00 g, 50.0 mmol) in methanol (500 mL). The solution was vigorously stirred and heated to reflux for 3 h. After cooling to 25 °C, the methanolic glycerin phase was separated and residual methanol was removed from the crude product by distillation. After washing with cold water (2 x 100 mL), pure RME was obtained by distillation ( $1 \times 10^{-3}$  mbar, 160 °C) and stored under an argon atmosphere.

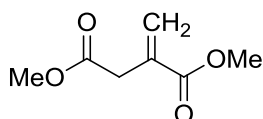
### *Herstellung von synthetischem Jatrophaöl*

Zusammensetzung: 1 % [14:0], 15 % [16:0], 7 % [18:0], 57 % [18:1], 20 % [18:2].

Eine Mischung aus Myristinsäure (175 mg, 0.75 mmol), Palmitinsäure (3.04 g, 11.3 mmol), Stearinsäure (1.54 g, 5.25 mmol), Ölsäure (13.4 g, 42.7 mmol) und Linolensäure (4.67 g, 15.0 mmol) wurde mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.80 mL, 1.47 g, 15.0 mmol) in MeOH (250 mL) für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 mL) gelöst, mit wässrigen Lösungen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3 x 30 mL) und NaCl (40 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Mischung wurde durch Vakuumdestillation ( $1 \times 10^{-3}$  mbar, 170 °C) gereinigt und direkt eingesetzt.

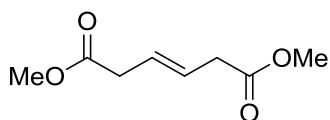
Die Synthese der Tallölmethylester wurde analog durchgeführt.

Darstellung von Dimethylitaconat (**4-11**) [CAS: 617-52-7]



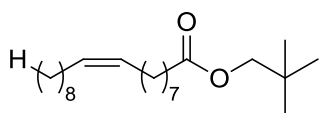
Itaconsäure (13.0 g, 100 mmol) wurde gemäß der Vorschrift zur Synthese synthetischen Jatrophaöls umgesetzt. Das Produkt wurde nach Vakuumdestillation ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten (12.7 g, 80.3 mmol, 80 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.28 (s, 1 H), 5.68 (d,  $J=1.0$  Hz, 1 H), 3.72 (s, 3 H), 3.64 (s, 3 H), 3.29 (s, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 170.9, 166.4, 133.5, 128.4, 51.9, 51.8, 37.3. **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ : C, 53.16; H, 6.37. Found C, 53.12; H, 6.42.

Darstellung von (*E*)-Dimethylhex-3-endioat (**4-13**) [CAS: 25126-93-6]



3-(*E*)-Hexendisäure (2.94 g, 20.0 mmol) wurde gemäß der Vorschrift zur Synthese synthetischen Jatrophäols umgesetzt. Das Produkt wurde nach Vakuumdestillation ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten (3.09 g, 17.9 mmol, 90 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.65 (dt,  $J$ =3.6, 2.1 Hz, 2 H), 3.64 (s, 6 H), 2.99 - 3.11 (m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 171.8, 125.8, 51.7, 37.5. **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ : C, 55.81; H, 7.02. Found C, 55.86; H, 7.02.

Synthese von Neopentyloleat [CAS: 1622836-54-7]



Eine Mischung von Methyloleat (16.9 mL, 14.8 g, 50.0 mmol), Neopentylalkohol (16.5 mL, 13.4 g, 150 mmol) und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (490 mg, 5.00 mmol) in Cyclohexan wurde in einer Destillationsapparatur zum Sieden (80 °C) erhitzt und das Destillat aufgefangen. Nach Ende der Destillation wurde der Rückstand in EtOAc (100 mL) gelöst, mit konzentrierter wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, Wasser und konz.  $\text{NaCl}$ -Lösung (je 50 mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (15.1 g, 42.8 mmol, 86 %) und enthielt noch 2.7 % Methyloleat.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.22 - 5.43 (m, 3 H), 3.76 (s, 2 H), 2.31 (t,  $J$ =7.5 Hz, 2 H), 1.92 - 2.11 (m, 4 H), 1.63 (t,  $J$ =7.0 Hz, 2 H), 1.18 - 1.39 (m, 19 H), 0.93 (s, 9 H), 0.84 - 0.90 (m, 3 H).

### 7.2.3 Identification of a catalyst system for the model reaction of RME and 1-hexene

#### *General procedure for the isomerizing hexenolysis of RME*

In a glovebox under nitrogen atmosphere, an oven-dried 20 mL headspace vial with a Teflon-coated stirring bar was charged with **IC-Kat.**, **Ru-Kat.**, RME and 1-hexene. The vial was closed with a Teflon-coated crimp cap, removed from the glovebox, and the mixture was stirred at 50 °C for 20 h. The reaction mixture was cooled to 25 °C, opened and diluted with EtOAc (3 mL). GC analysis of the raw mixture gave the required chromatogram for the

SimDist boiling point curve simulation (see chapter Simulated boiling curves of the isomerizing hexenolysis product blends).

To obtain simplified GC chromatograms, the mixture was then hydrogenated, converting all double-bond isomers of a given olefinic product into a single saturated compound. Hydrogenation of the diluted product mixture was carried out in the presence of Pd/C (0.1 mmol) and hydrogen (10 bar) at 50 °C for 12 h. After releasing the hydrogen pressure, the sample was filtered over celite and MgSO<sub>4</sub> and analyzed by gas chromatography. The signals of the chromatograms were corrected for molecular weight and assigned by GC-MS.<sup>[175]</sup>

#### *Screening of Ru-based metathesis catalysts*

The isomerizing hexenolysis of RME (1.65 g, 5.00 mmol, 1.88 mL) with 1-hexene (420 mg, 5.00 mmol, 558 µL) was carried out following the general procedure using **IC-1** (3.89 mg, 5.00 µmol) and **Ru-Kat.** (5.00 µmol, Abbildung 11). The product mixtures were hydrogenated and analyzed by GC. For each **Ru-Kat.**, the signals of the olefin fraction were selected from the chromatogram and corrected for molecular weight. They are visualized in the superimposed histograms of the olefin fractions in Abbildung 12.

#### *Screening of isomerization catalysts*

The isomerizing hexenolysis of RME (1.65 g, 5.00 mmol, 1.88 mL) with 1-hexene (434 mg, 5.00 mmol, 640 µL) was carried out following the general procedure using **IC-Kat.** (5.00 µmol, Abbildung 13) and **Ru-1** (4.22 mg, 5.00 µmol). The hydrogenated product fractions are shown below.

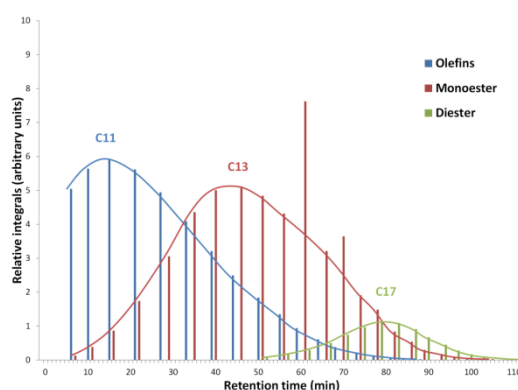


Abbildung 51. Mass-corrected GC with **IC-1** (Sample hydrogenated prior to GC analysis).



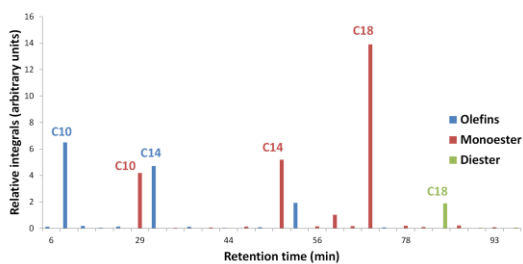


Abbildung 52. Mass-corrected GC with IC-2 (Sample hydrogenated prior to GC analysis).

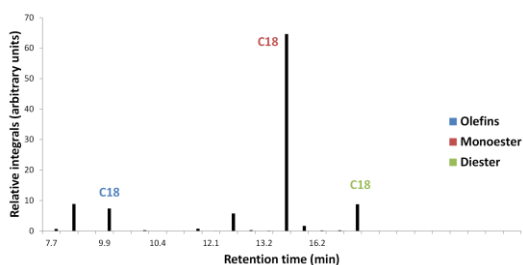


Abbildung 53. Gas chromatogram with IC-3. Conditions: 2.5 mmol methyl oleate, 0.50 mol% IC-3, 0.20 mol% Ru-1, neat, 20 h, 45 °C.

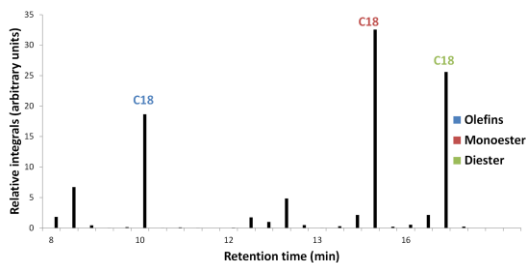


Abbildung 54. Gas chromatogram with IC-4. Conditions: 2.5 mmol methyl oleate, 0.50 mol% IC-4, 0.20 mol% Ru-1, neat, 20 h, 70 °C.

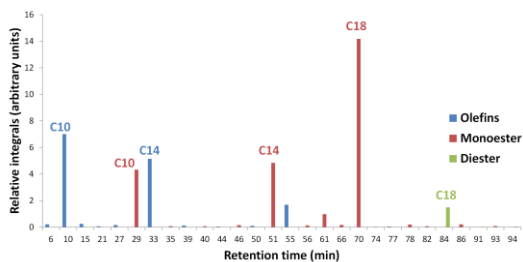


Abbildung 55. Mass-corrected GC with IC-5 (Sample hydrogenated prior to GC analysis).

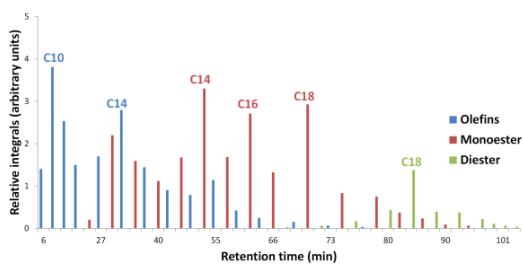


Abbildung 56. Mass-corrected GC with IC-6 (Sample hydrogenated prior to GC analysis).

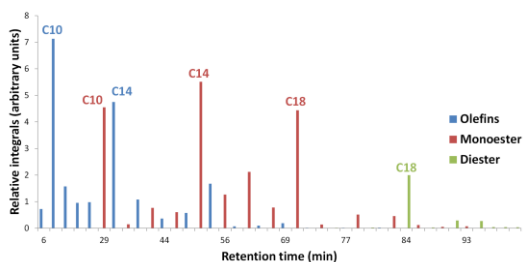


Abbildung 57. Mass-corrected GC with IC-7 (Sample hydrogenated prior to GC analysis).

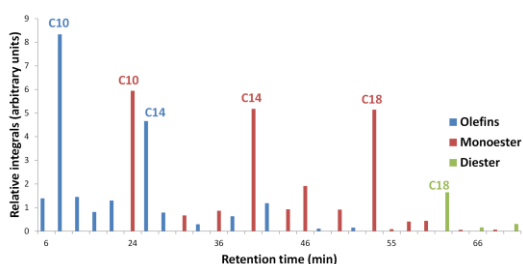


Abbildung 58. Mass-corrected GC with IC-8 (Sample hydrogenated prior to GC analysis).

## 7.2.4 Optimization of the boiling behavior with different 1-hexene/RME ratios

### *Synthesis of hexenolysis products*

Several olefin blends were synthesized using the optimal catalyst system **IC-1** and **Ru-1** following the general procedure of the isomerizing hexenolysis using different amounts of 1-hexene (0, 0.3, 1.0, 1.5 equivalents).

The gas chromatograms obtained for the resulting product fractions after hydrogenation show a shift of the distributions towards lower chain lengths (Abbildung 59 - Abbildung 62).

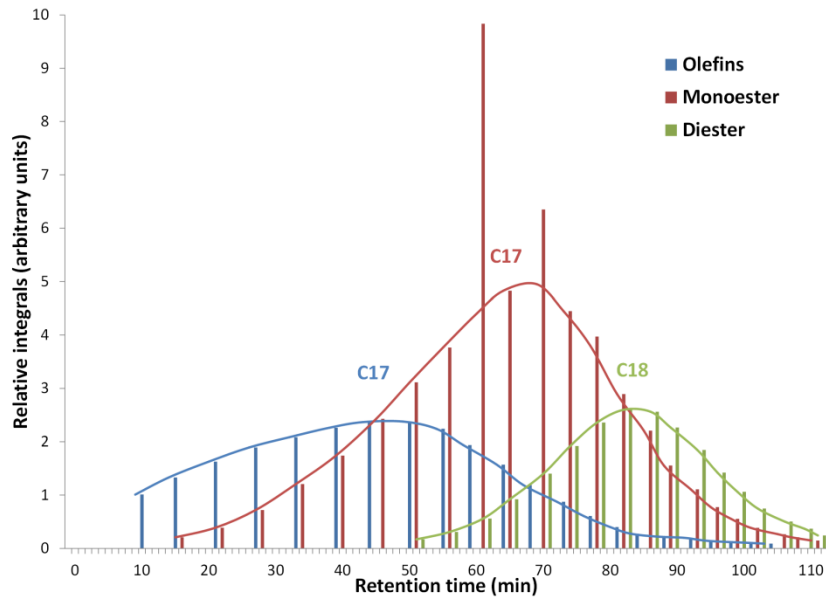


Abbildung 59. Mass-corrected gas chromatogram with 0 eq. 1-hexene.

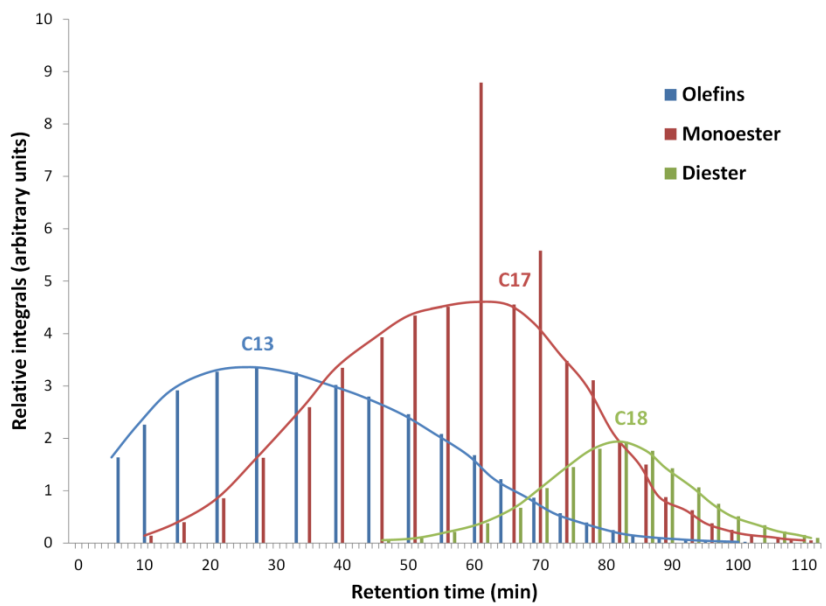


Abbildung 60. Mass-corrected gas chromatogram with 0.3 eq. 1-hexene.

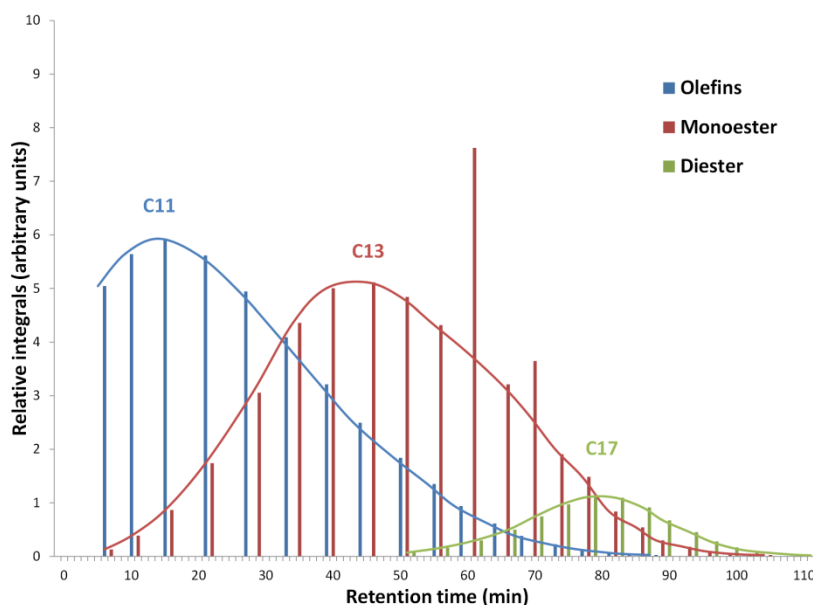


Abbildung 61. Mass-corrected gas chromatogram with 1.0 eq. 1-hexene.

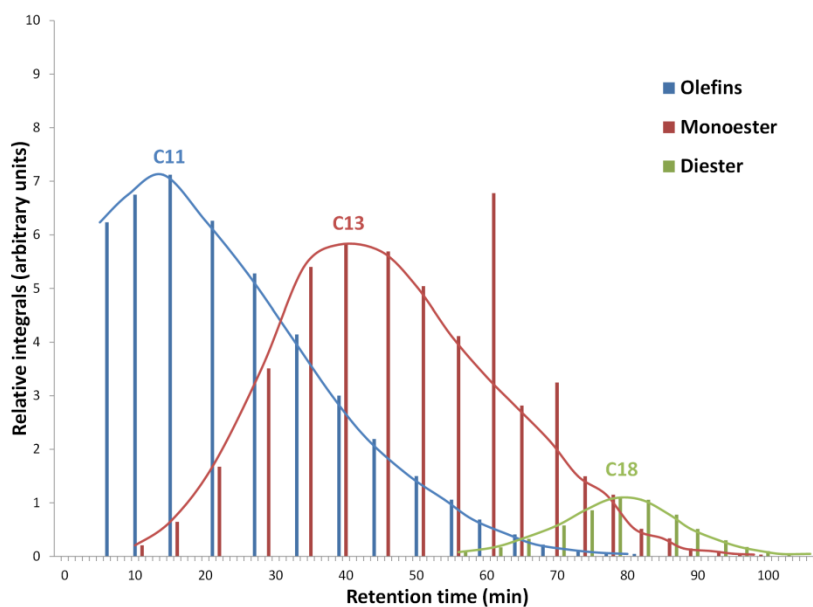


Abbildung 62. Mass-corrected gas chromatogram with 1.5 eq. 1-hexene.

#### *Large-scale procedure for the isomerizing hexenolysis of RME*

In a glovebox under nitrogen atmosphere, a 100 mL Büchi bmd 075 miniclave drive autoclave was charged with RME (26.4 g, 30.1 mL, 80.0 mmol), 1-hexene (6.73 g, 9.93 mL, 80.0 mmol), **IC-1** (62.2 mg, 80.0  $\mu$ mol) and **Ru-1** (67.5 mg, 80.0  $\mu$ mol), then removed from the glovebox. The resulting reaction mixture was stirred for 18 h at 50 °C. The reactor was cooled to ambient temperature and a 30 % solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (16.3 mL, 160 mmol) was slowly added at 0 °C under vigorous stirring to remove the catalyst (1000 rpm, overhead stirrer). The

organic phase was separated, dried over 3 Å molecular sieves and filtered over a short column of celite and MgSO<sub>4</sub>. Because RME is a mixture of different compounds, it is only possible to give a volume-based yield. Starting from 30.1 mL RME and 9.93 mL 1-hexene, 32 mL of the isomerizing metathesis blend was isolated (80 %).

### 7.2.5 Simulation of the isomerizing hexenolysis reaction mixtures

Im Folgenden ist das Skript zur Simulation von Produktverteilungen der isomerisierenden Kreuzmetathese wiedergegeben. Der Code wurde mit MATLAB R2014b erstellt. Die Eingabeparameter werden folgendermaßen definiert:

- `n_ab`: Anzahl der beteiligten Monoester-Moleküle.
- `n_aa`: Anzahl der beteiligten Olefinmoleküle.
- `o`: Anzahl der Metatheseschritte in der Reaktion.
- `k`: Anzahl der Wiederholungen der gesamten Simulation.
- `C_Anzahl_ab`: Um 2 verringerte Anzahl der an der Reaktion beteiligten C-Atome des Start-Moleküles AB (Monoester). Beträgt für Methyloleat beispielsweise 15.
- `C_Anzahl_aa`: Um 2 verringerte Anzahl der an der Reaktion beteiligten C-Atome des Start-Moleküles AA (Olefin). Beträgt für Ethen 0, für 1-Hexen 4.
- `Faktor_Kat`: Anzahl der Isomerisierungsschritte pro Metatheseschritt `o`. Die Gesamtzahl der Isomerisierungsschritte in einer Reaktion beträgt `Faktor_Kat * o`.

```
%{
Ausschnitt aus Matlab-Dokumentation bzgl. der Funktion randi():
randi Uniformly distributed pseudorandom integers
Description:
r = randi(imax,n) returns an n-by-n matrix containing pseudorandom
integer values drawn from the discrete uniform distribution on
1:imax. r = randi(imax,m,n) or r = randi(imax,[m,n]) returns
an m-by-n matrix. r = randi(imax,m,n,p,...) or r = randi(imax,[m,n,p,...])
returns an m-by-n-by-p-by-... array. r = randi(imax) returns a scalar. r =
randi(imax,size(A)) returns an array the same size as A.
%}

%Konsole initialisieren
clear all;
close all;
i=1;           %Counter 1
j=1;           %Counter 2
u=1;           %Counter 3
y1_ges=0;
y2_ges=0;
y3_ges=0;
Anz_AA_ges=0;
Anz_AB_ges=0;
Anz_BB_ges=0;
```

```

%Definition der Anfangsbedingungen
n_ab=1000;      %Anzahl Molekülen AB 0 ... + inf
n_aa=1000;      %Anzahl Molekülen AA 0 ... + inf
o=300000;      %Anzahl der Metathese-Reaktionen (in der inneren Schleife)
0 ... + inf
k=50;          %Anzahl der Wiederholungen zur Reduktion der Fluktuation
C_Anzahl_ab=7; %Anzahl der an der Reaktion beteiligten C-Atome des Start-
Moleküles AB minus 2
C_Anzahl_aa=8; %Anzahl der an der Reaktion beteiligten C-Atome des Start-
Moleküles AA minus 2
Faktor_Kat=1;  %Anzahl der Isomerisierungs-Reaktion pro Metathesereaktion
1/n ... n wobei n = 1 ... inf aber ganzzahlig

for j=1:k
    %Init
    u=0;
    %Definition der Initial-Matrix X mit A Ende
    %In der linken Spalte sind die Anzahl der C-Atome und in der rechten
    Spalte
    %die Information zum Ende (0=A-Ende; 1=B-Ende) enthalten
    if (n_ab>0)
        X(1:n_ab,1)=round(C_Anzahl_ab/2);
        X(1:n_ab,2)=0;
    end
    if (n_aa>0)
        X((n_ab+1):(n_ab+n_aa),1)=C_Anzahl_aa;
        X((n_ab+1):(n_ab+n_aa),2)=0;
    end

    %Definition der Initial-Matrix Y mit A oder B Ende
    %In der linken Spalte sind die Anzahl der C-Atome und in der rechten
    Spalte
    %die Information zum Ende (0=A-Ende; 1=B-Ende) enthalten
    if (n_ab>0)
        Y(1:n_ab,1)=round(C_Anzahl_ab/2)-1;
        Y(1:n_ab,2)=1;
    end
    if (n_aa>0)
        Y((n_ab+1):(n_ab+n_aa),1)=0;
        Y((n_ab+1):(n_ab+n_aa),2)=0;
    end
end

%{
    Das n-te Molekül setzt sich nun aus der n-ten Zeile der X und Y Matrix
    zusammen
    Bsp.:
    [ X Y ] = [ 5 0 4 1 ] Dieses Molekül besitzt 5+4=9 C-Atome und ein A-
    Ende und
    ein B-Ende

    Inital K-Matrix für Katalysator bestimmen
    Dazu wird zunächst zufällig bestimmt ob der Katalysator ein A-Ende oder
    B-Ende im initialen Zustand trägt und danach wird zufällig bestimmt
    wieviele C-Atome er trägt
%}

A_oder_B=randi(2);
if (A_oder_B==1)
    K=[randi(C_Anzahl_aa+1)-1 0];
else

```

```

K=[randi(C_Anzahl_ab+1)-1 1];
end

%Nun werden mit EINEM EINZIGEN Katalysator o Reaktionen simuliert
%START REAKTION
for i=1:o
    %ISOMERISIERUNG
    if Faktor_Kat>=1
        for t=1:Faktor_Kat
            Richtung=randi(2); %Richtung der
Doppelbindungsverschiebung zufällig bestimmen
            AM = randi(n_ab+n_aa); %Molekül für die Isomerisierung
zufällig bestimmen
            if Richtung==1
                if X(AM,1)>0
                    X(AM,1)=X(AM,1)-1;
                    Y(AM,1)=Y(AM,1)+1;
                else
                    if Y(AM,1)>0
                        X(AM,1)=X(AM,1)+1;
                        Y(AM,1)=Y(AM,1)-1;
                    end;
                end
            else
                if Y(AM,1)>0
                    Y(AM,1)=Y(AM,1)-1;
                    X(AM,1)=X(AM,1)+1;
                else
                    if X(AM,1)>0
                        Y(AM,1)=Y(AM,1)+1;
                        X(AM,1)=X(AM,1)-1;
                    end;
                end
            end
        end
    end
end

else
    if (u>=round(1/Faktor_Kat))
        u=0;
        Richtung=randi(2); %Richtung der
Doppelbindungsverschiebung zufällig bestimmen
        AM = randi(n_ab+n_aa); %Molekül für die
Isomerisierung zufällig bestimmen
        if Richtung==1
            if X(AM,1)>0
                X(AM,1)=X(AM,1)-1;
                Y(AM,1)=Y(AM,1)+1;
            else
                if Y(AM,1)>0
                    X(AM,1)=X(AM,1)+1;
                    Y(AM,1)=Y(AM,1)-1;
                end;
            end
        else
            if Y(AM,1)>0
                Y(AM,1)=Y(AM,1)-1;
                X(AM,1)=X(AM,1)+1;
            else
                if X(AM,1)>0
                    Y(AM,1)=Y(AM,1)+1;
                    X(AM,1)=X(AM,1)-1;
                end;
            end
        end
    end
end

```

```
end;
end

end
end
end
u=u+1;
%METATHESE
AM = randi(n_ab+n_aa); %Molekül das reagiert zufällig
gleich verteilt auswählen
% C_Anzahl = X(AM,1)+Y(AM,1); %Anzahl der C-Atome bestimmen
% Bruchstelle = randi(C_Anzahl+1)-1; %Zufällig gleich verteilt die
Bruchstelle bestimmen
BM1 = X(AM,:);
BM2 = Y(AM,:);

wahl=randi(2); %Zufällig gleichverteilt
bestimmen wie die Reaktion ablaufen soll
if wahl==1 %Der Fall, dass der Zustand vor
der Reaktion wieder eintritt wird nicht berücksichtigt
X(AM,:)=K;
Y(AM,:)=BM2;
K=BM1;
end
if wahl==2
X(AM,:)=BM1;
Y(AM,:)=K;
K=BM2;
end
end

%Ergebnis bestimmen und Vektoren sortieren
E = [ X(:,1)+Y(:,1) X(:,2)+Y(:,2) ];
Es=sortrows(E,2);
aa_start=find(Es(:,2)==0,1,'first');
aa_end=find(Es(:,2)==0,1,'last');
ab_start=find(Es(:,2)==1,1,'first');
ab_end=find(Es(:,2)==1,1,'last');
bb_start=find(Es(:,2)==2,1,'first');
bb_end=find(Es(:,2)==2,1,'last');
AA=Es(aa_start:1:aa_end,1)+2; %Korrektur bzgl. nicht
reaktiver C-Atome
AB=Es(ab_start:1:ab_end,1)+3; %Korrektur bzgl. nicht
reaktiver C-Atome
BB=Es(bb_start:1:bb_end,1)+4; %Korrektur bzgl. nicht
reaktiver C-Atome

%Ergebnis in 60 Klassen für Histogramm einsortieren
[y1,a]=hist(AA,0:1:60);
[y2,a]=hist(AB,0:1:60);
[y3,a]=hist(BB,0:1:60);

%Ergebnis der k-ten äußeren Schleife wegschreiben
y1_ges = y1_ges + y1';
y2_ges = y2_ges + y2';
y3_ges = y3_ges + y3';

Anz_AA_ges = Anz_AA_ges + size(AA);
Anz_AB_ges = Anz_AB_ges + size(AB);
Anz_BB_ges = Anz_BB_ges + size(BB);
```



```

end

%Gesamtergebnis gewichten
y1 = y1_ges ./ k;
y2 = y2_ges ./ k;
y3 = y3_ges ./ k;

Anz_AA = Anz_AA_ges / k;
Anz_AB = Anz_AB_ges / k;
Anz_BB = Anz_BB_ges / k;

%Plot ausgeben
bar(0:1:60, [y1./(n_ab+n_aa) y2./(n_ab+n_aa) y3./(n_ab+n_aa)]);
legend('AA', 'AB', 'BB')

%Achsen beschriften
xlabel('carbon numbers')
ylabel('relative frequency')
%Achsenskalierung anpassen
max_ = max([y1./(n_ab+n_aa) ; y2./(n_ab+n_aa); y3./(n_ab+n_aa)]);
axis([0 50 0 max_+max_/25] );

label_ = ['AA : AB : BB = ' num2str(Anz_AA/Anz_BB) ' : '
num2str(Anz_AB/Anz_BB) ' : ' num2str(Anz_BB/Anz_BB)];
text(25, max_*3/4, label_);

saveas(gcf, sprintf('%d+%d %d %0.2f isom ethenolyse.jpg', n_ab, n_aa, o,
Faktor_Kat))

%Ausgabe in formatierte Datei zur manuellen Weiterverarbeitung
GESAMT_ERGEBNIS = [ (0:1:60)' , [y1./(n_ab+n_aa) y2./(n_ab+n_aa)
y3./(n_ab+n_aa)]];
dlmwrite(sprintf('%d+%d %d %0.2f isom ethenolyse.csv', n_ab, n_aa, o,
Faktor_Kat), 'AA;AB;Metathesen;Isom pro Met;AA Carbons;AB
Carbons', 'delimiter', '');
dlmwrite(sprintf('%d+%d %d %0.2f isom ethenolyse.csv', n_ab, n_aa, o,
Faktor_Kat), sprintf('%d;%d;%d;%0.2f;%d;%d', n_aa, n_ab, o, Faktor_Kat,
C_Anzahl_aa, C_Anzahl_ab), '-append', 'delimiter', '');
dlmwrite(sprintf('%d+%d %d %0.2f isom ethenolyse.csv', n_ab, n_aa, o,
Faktor_Kat), 'Carbon;Olefin;Monoester;Diester', '-
append', 'delimiter', '', 'roffset', 1);
dlmwrite(sprintf('%d+%d %d %0.2f isom ethenolyse.csv', n_ab, n_aa, o,
Faktor_Kat), GESAMT_ERGEBNIS, '-append', 'delimiter', ';');

hold on;

```

## 7.2.6 Development of the isomerizing ethenolysis of RME

### *Procedure for the sequential isomerizing ethenolysis*

A comparison of the isomerizing cross-metathesis using ethylene to the results previously obtained with 1-hexene required a process in which an ethylene / RME stoichiometry of close to 1:1 was reproducibly ensured. This also allowed calibrating the subsequent simulations. It was achieved by non-isomerizing ethenolysis of RME. The product mixture was then subjected to isomerizing metathesis for further reaction development.

**Ethenolysis of RME:** Under an atmosphere of argon, a 1 L stirred Parr autoclave was charged with Hoveyda Grubbs I catalyst (3.60 g, 6.00 mmol) and RME (178 g, 200 mL, 600 mmol). The vessel was pressurized with 10 bar ethylene and stirred for 18 h at ambient temperature. The reactor was cooled to -20 °C and the ethylene pressure was slowly released. After warming up to ambient temperature, the reaction mixture was filtered over silica and distilled under vacuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar, up to 250 °C), yielding a mixture of 1-decene (**4-1**) and methyl decenoate (**4-2**) : methyl oleate : dimethyl octadec-9-enedionate with the ratio 82.7 : 10.0 : 5.00, along with small amounts of additional olefins and saturated components of RME.

**Isomerizing metathesis:** In a glovebox under nitrogen atmosphere, a 100 mL Büchi bmd 075 miniclave drive autoclave was charged with the previously prepared ethenolysis mixture (54.0 g, 60 mL), **IC-1** (303 mg, 390  $\mu$ mol) and **Ru-1** (329 mg, 390  $\mu$ mol). The resulting reaction mixture was stirred for 18 h at 50 °C. The reactor was cooled to ambient temperature and a 30 % solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (27.6 mL, 270 mmol) was slowly added at 0 °C under vigorous stirring (1000 rpm, overhead stirrer). The organic phase was separated, dried over 3 Å molecular sieves and filtered over a short column of celite and MgSO<sub>4</sub>. Because RME and therefore the ethenolysis product are mixtures of different compounds, it is only possible to give a volume-based yield. Starting from 60 mL of the ethenolysis mixture, 50 mL of the isomerizing metathesis blend was isolated (83 %).

### *Screening of isomerization catalysts in the isomerizing ethenolysis*

In a glovebox under nitrogen atmosphere, an oven-dried 10 mL headspace vial with a Teflon-coated stirring bar was charged with **IC-Kat.** (16.0  $\mu$ mol, Abbildung 13), **Ru-11.** (3.31 mg, 4.0  $\mu$ mol) and RME (1.19 g, 4.00 mmol, 1.35 mL). The vial was closed with a Teflon-coated crimp cap with a gas inlet and placed in an autoclave. The autoclave was removed from the glovebox, evacuated ( $10^{-3}$  mbar), pressurized with ethylene (6 bar) and the mixture was stirred at 60 °C for 16 h. The autoclave was cooled to 0 °C, opened and the

reaction mixture was diluted with EtOAc (3 mL). To obtain simplified GC chromatograms, the mixture was then hydrogenated and analyzed by GC as described in the standard procedure.

#### *Optimized procedure for the single-stage isomerizing ethenolysis*

In a glovebox under nitrogen atmosphere, a 30 mL glass reactor was charged with **Ru-CAAC** (30.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ ), **IC-1** (155 mg, 200  $\mu\text{mol}$ ), **Ru-11** (41.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ ) and RME (16.9 mL, 50 mmol based on methyl oleate). The resulting reaction mixture was stirred under a stream of ethylene at atmospheric pressure for 16 h at 60 °C. Two such batches were combined, cooled to ambient temperature and a 30 % solution of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5.11 mL, 50 mmol) was slowly added at 0 °C under vigorous stirring. The organic phase was separated, dried over  $\text{MgSO}_4$  and filtered over a short column of celite and  $\text{MgSO}_4$ , yielding 25 mL of a brown oil (74 % based on volume). After high-temperature vacuum distillation ( $1 \times 10^{-3}$  mbar,  $>350$  °C), 24 mL of the product mixture were obtained as a light yellow liquid (96 % recovery after distillation).

#### *Reaction scale-up for the single-stage isomerizing ethenolysis*

In a glovebox under nitrogen atmosphere, a 1 L Parr autoclave was charged with **Ru-CAAC** (243 mg, 0.40 mmol), **IC-1** (1.24 g, 1.60 mmol), **Ru-11** (330 mg, 0.40 mmol) and RME (135 mL, 400 mmol based on methyl oleate). The resulting reaction mixture was stirred under a stream of ethylene at atmospheric pressure for 16 h at 60 °C. The reactor was cooled to ambient temperature and a 30 % solution of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (40.9 mL, 400 mmol) was slowly added at 0 °C under vigorous stirring. The organic phase was separated, dried over  $\text{MgSO}_4$  and filtered over a short column of celite and  $\text{MgSO}_4$ , yielding 75 mL of a brown oil (55 % based on volume). After high-temperature vacuum distillation ( $1 \times 10^{-3}$  mbar,  $>350$  °C), the product mixture was obtained as a light yellow liquid (73 mL,  $>98$  wt-% recovery after distillation). A sample was analyzed by GC following hydrogenation. The peaks were assigned by GC-MS and corrected for their mass to generate the histogram in Abbildung 32.

### **7.2.7 Analysis of the physical properties of the product blends**

#### *Atmospheric distillation (EN ISO 3405)*

The isomerizing hexenolysis, the sequential and the one-step isomerizing ethenolysis of RME were conducted on large scale as described above. 100 mL of each sample were analyzed by atmospheric distillation in an Anton Paar ADU 4 ISO 3405 distillation apparatus

to determine the boiling point curve according to the standard DIN EN 590 for petrodiesel (Tabelle 24). The standard defines three thresholds:

At 250 °C less than 65 % of the sample is collected.

At 350 °C at least 85 % of the sample is collected.

At least 95 % of the sample is collected at a maximum of 360 °C

Tabelle 24. EN ISO 3405 distillation data of isomerizing metathesis reactions with RME.

Recovery (%)	Recorded temperature (°C) <sup>a</sup>			
	Diesel	ICM with 1-hexene	Seq. ICM with Ethylene	One step ICM with ethylene
IBP	177.8	121.0	73.7	111.6
5	197.2	171.6	125.4	155.6
10	205.7	190.7	157.1	168.2
15	213.0	209.8	184.3	182.0
20	221.2	225.9	202.8	195.5
25	229.6	239.1	217.3	207.9
30	237.3	250.2	228.9	219.8
35	245.0	259.7	240.0	231.4
40	252.3	268.8	250.5	242.1
45	261.1	277.3	261.5	252.2
50	269.6	285.7	271.3	263.7
55	277.4	294.5	280.6	274.4
60	286.1	302.8	289.6	283.6
65	294.5	310.6	299.9	293.8
70	303.6	319.2	309.4	302.8
75	311.6	327.5	318.1	311.3
80	320.8	336.3	326.9	319.3
85	329.5	346.3	336.0	327.8
90	339.6	354.1	346.5	338.0
93	346.9	359.5	355.3	346.4
95	353.4	decomposition	362.4	354.1
FBP	364.3	-	366.2	357.8

IBP = Initial boiling point, FBP = final boiling point, ICM = isomerizing cross-metathesis, seq. = sequential. a) Recorded temperature corrected for atmospheric pressure.

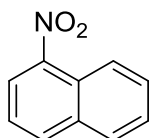
### 7.3 *ortho*-Nitrierung von Benzoesäurederivaten

All reactions were monitored by HPLC using 1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-one as an internal standard. Response factors of the materials with regard to 1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-one were determined experimentally by analyzing known quantities of the substances.

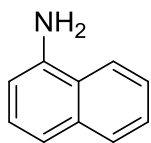
Propylene carbonate was dried over 4 Å molecular sieves for 48 h followed by fractional distillation under vacuum. The copper phosphine complexes used as catalysts were synthesized according to literature procedures.<sup>[295-297]</sup>

#### *Synthese von 8-Aminochinolin*

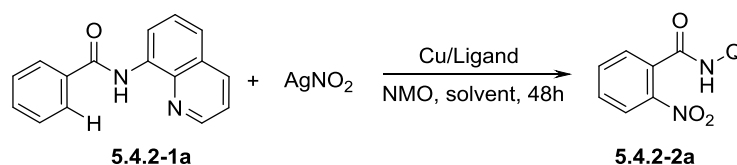
Darstellung von 8-Nitrochinolin (**5.4.2-11**) [CAS: 607-35-2]



Chinolin (184 mL, 202 g, 1.50 mol) wurde bei 0 °C unter mechanischem Rühren langsam mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (400 mL, 736 g, 7.50 mol) versetzt und der dabei entstehende Feststoff mechanisch aufgebrochen. Danach wurde langsam rauchende HNO<sub>3</sub> (101 mL, 142 g, 2.25 mol) zugegeben und die Mischung 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde langsam auf Eis (1 kg) gegeben und unter Kühlung mit konzentrierter wässriger NaOH-Lösung (1 L) basisch eingestellt, wobei ein gelb-orangener Feststoff ausfiel. Die wässrige Suspension wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x1.5 L) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit konzentrierter NaCl-Lösung (500 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das braune Rohprodukt (255 g) in einem Gemisch aus EtOAc (500 mL) und *n*-Hexan (250 mL) gelöst. Die Lösung wurde durch Silicagel filtriert und anschließend unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde zweimal umkristallisiert (EtOAc/*n*-Hexan 1:1). Das Produkt wurde als dunkelgelber kristalliner Feststoff erhalten (51.2 g, 294 mmol, 20 %). **M.p.** 88.4 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.07 (dd, *J*=4.3, 1.8 Hz, 1 H), 8.27 (dd, *J*=8.3, 1.8 Hz, 1 H), 8.05 (d, *J*=7.8 Hz, 2 H), 7.62 (t, *J*=7.8 Hz, 1 H), 7.57 (dd, *J*=8.3, 4.3 Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 152.6, 148.2, 139.4, 136.1, 132.0, 129.0, 125.3, 123.8, 122.8. **CHN Anal.** Calcd. for C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: N, 16.09; C, 62.07; H, 3.47. Found N, 16.21; C, 62.06; H, 3.54.

Darstellung von 8-Aminochinolin (**5.4.2-12**) [CAS: 578-66-5]

8-Nitrochinolin (**5.4.2-11**, 52.6 g, 290 mmol) wurde in EtOH (1.7 L) gelöst und mit einer Suspension von Pd/C (10 %, 1.54 g, 1.45 mmol Pd) in EtOH (10 mL) versetzt. Die Mischung wurde 18 h bei 40 °C unter einer Atmosphäre von Wasserstoff gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung durch Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in wässriger HCl-Lösung (20 %, 300 mL) gelöst und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x50 mL) gewaschen. Die Lösung wurde mit wässriger NaOH-Lösung basisch eingestellt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten (42.0 g, 291 mmol, 99 %). **M.p.** 61.9 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.78 (dd, *J*=4.1, 1.6 Hz, 1 H), 8.08 (dd, *J*=8.3, 1.8 Hz, 1 H), 7.31 - 7.40 (m, 2 H), 7.17 (dd, *J*=8.2, 1.1 Hz, 1 H), 6.94 (dd, *J*=7.5, 1.3 Hz, 1 H), 5.01 (br. s., 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 147.4, 143.9, 138.4, 135.9, 128.8, 127.3, 121.3, 116.0, 110.0. **CHN Anal.** Calcd. for C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>: N, 19.43; C, 74.98; H, 5.59. Found N, 19.20; C, 74.74; H, 5.34.

*Optimization of reaction conditions*Tabelle 25. Optimization of the reaction conditions for the *ortho*-nitration.

Entry	Cu salt	Ligand	Oxidant	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	<i>T</i> [°C]	Solvent	<b>5.4.2-2a</b> [%]
1	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	78
2 <sup>[a]</sup>	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	50
3	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	MeCN	41
4	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	NMP	29
5	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	DMF	27
6	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	toluene	28
7	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	NaNO <sub>2</sub>	50	PC	trace
8	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	O <sub>2</sub>	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	trace
9	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	BQ	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	trace
10	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	7
11	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	trace
12	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	-	50	PC	trace
13 <sup>[b]</sup>	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	73

14 <sup>[c]</sup>	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	70
15 <sup>[d]</sup>	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	74
16 <sup>[e]</sup>	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	44
17 <sup>[f]</sup>	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	35
18 <sup>[g]</sup>	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	34
19	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	30	PC	40
20	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	40	PC	65
21	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	60	PC	49
22	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	70	PC	45
23	CuNO <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	90	PC	38
24	CuNO <sub>3</sub> (P(4-FPh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	73
25	CuNO <sub>3</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	61
26	CuCl	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	38
27	CuBr	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	39
28	Cu <sub>2</sub> O	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	trace
29	CuI	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	38
30	CuI	PPh <sub>3</sub>	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	46
31	CuI	phen	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	36
32	CuI(PPh <sub>3</sub> )(phen)	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	35
33	CuI(bpy)(PPh <sub>3</sub> )	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	41
34	CuI	P(4-FPh) <sub>2</sub>	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	41
35	CuI	P(4-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	16
36	Cu(OAc) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	52
37	CuOAc(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	48
48	CuOAc	P(4-FPh) <sub>2</sub>	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	52
49	CuOAc	P(4-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	23
50	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ×3H <sub>2</sub> O	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	30
51	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ×3H <sub>2</sub> O	PPh <sub>3</sub>	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	68
52	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ×3H <sub>2</sub> O	P(4-FPh) <sub>2</sub>	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	61
53	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ×3H <sub>2</sub> O	P(4-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	25
54	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ×3H <sub>2</sub> O	PCy <sub>3</sub>	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	59
55	-	-	NMO	AgNO <sub>2</sub>	50	PC	0

Reaction conditions: **5.4.2-1a** (0.30 mmol), Cu-source (50 mol%), ligand (100 mol%), oxidant (2 equiv.), [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] (2 equiv.), solvent (2 mL), N<sub>2</sub> atmosphere. Yields were determined by HPLC using 1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-one as internal standard. PC = propylene carbonate. [a] Cu-source (25 mol%). [b] 24h. [c] 12h. [d] Air atmosphere. [e] NMO (1 equiv.). [f] AgNO<sub>2</sub> (1 equiv.). [g] NMO (1 equiv.), AgNO<sub>2</sub> (1 equiv.).

### Mechanistic studies

A 20 mL vessel was charged with 8-benzoylaminoquinoline (**5.4.2-1a**) (37.2 mg, 0.15 mmol), 2,3,4,5,6-pentadeuterio-N-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-[D<sub>5</sub>]-1a**) (38.0 mg, 0.15 mmol), CuNO<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (97.5 mg, 0.15 mmol) and AgNO<sub>2</sub> (93.3 mg, 0.60 mmol). In a glovebox, N-methylmorpholine N-oxide (72.5 mg, 0.60 mmol) was added and the vessel was sealed. Propylene carbonate (2 mL) was added via syringe, and the mixture was stirred at 50 °C for 8 h. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with dichloromethane (50 mL), filtered, washed with aqueous 20 % ammonium hydroxide (20 mL), water (20 mL) and brine (20 mL), and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuum, and a

mixture of products **5.4.2-2a** and **5.4.2-[D<sub>4</sub>]2a** was isolated from the residue by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, ethyl acetate/*n*-hexane gradient) and analyzed by <sup>1</sup>H-NMR (Abbildung 63). The distribution of **5.4.2-2a** and **5.4.2-[D<sub>4</sub>]2a** was calculated from the integrals of their respective <sup>1</sup>H-NMR signals at 8.20 ppm (**5.4.2-2a** and **5.4.2-[D<sub>4</sub>]2a**) and 8.13 ppm (**5.4.2-2a**).

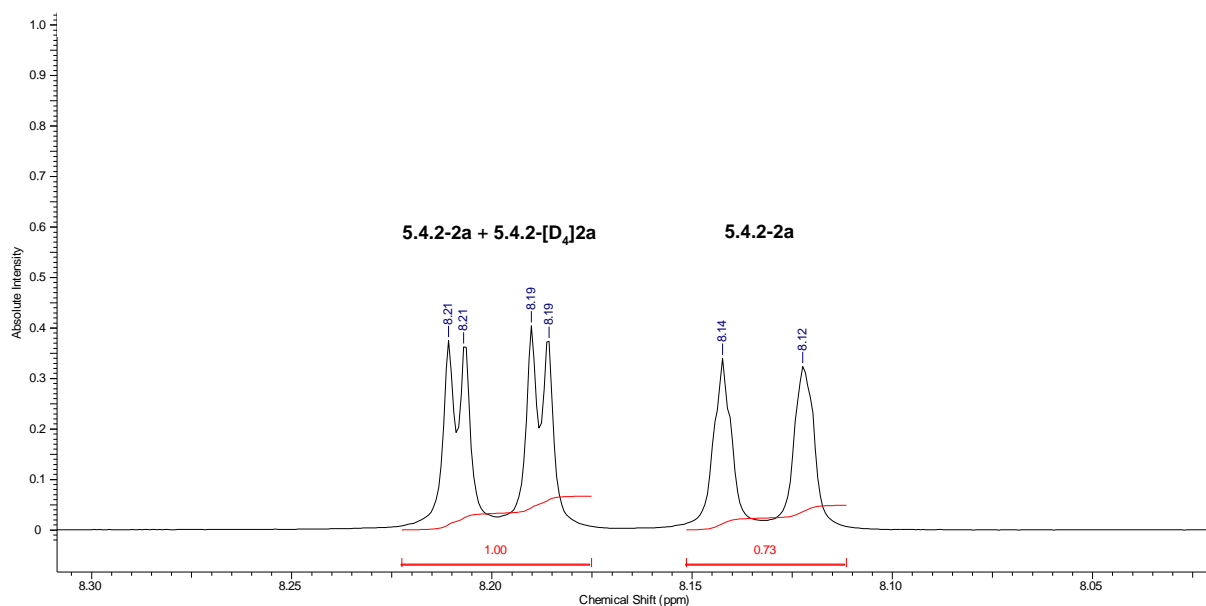


Abbildung 63. Detail of the <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the product mixture obtained in the KIE experiment.

### *Synthesis of starting amides*

#### General procedures for the synthesis of amides

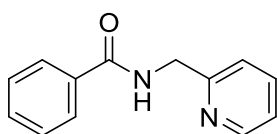
**Method A.** 8-Aminoquinoline (4.41 g, 30.0 mmol) and triethylamine (4.15 g, 39.0 mmol, 5.71 mL) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After the dropwise addition of the corresponding acid chloride (39.0 mmol) through syringe the reaction mixture was stirred overnight. Dichloromethane (50 mL) was added and the mixture was washed with aqueous 1 N HCl (20 mL), a saturated aqueous solution of sodium bicarbonate (30 mL) and brine (50 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, ethyl acetate/*n*-hexane gradient) and subsequent recrystallization (ethyl acetate/*n*-hexane).



**Method B.** The corresponding carboxylic acid (16.5 mmol) and DMF (150  $\mu$ L) were dissolved in anhydrous dichloromethane (40 mL). After the addition of thionyl chloride (5.35 g, 45.0 mmol, 3.26 mL) the mixture was heated to 60 °C for 5 h after which the volatiles were removed in vacuo. The crude acid chloride was diluted with dichloromethane (40 mL), followed by the dropwise addition of triethylamine (4.79 g, 45.0 mmol, 6.58 mL) and a solution of 8-aminoquinoline (2.16 g, 15.0 mmol) in dichloromethane at 0 °C. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. Dichloromethane (50 mL) was added and the mixture was washed with aqueous 1 N HCl (20 mL), a saturated aqueous solution of sodium bicarbonate (30 mL) and brine (50 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified by flash column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , ethyl acetate/*n*-hexane gradient) and subsequent recrystallization (ethyl acetate/*n*-hexane).

**Method C.** The corresponding carboxylic acid (10.0 mmol) was dissolved in anhydrous dichloromethane (30 mL). At 0 °C oxalyl chloride (1.43 g, 11.0 mmol, 1.07 mL) was added dropwise followed by one drop of DMF. The mixture was stirred at this temperature for 1 h, warmed to room temperature and stirred for another 2 h. The solution was concentrated in vacuo. The crude acid chloride was added dropwise to a solution of 8-aminoquinoline (1.15 g, 8.00 mmol), 4-dimethylaminopyridine (30.6 mg, 0.25 mmol) and triethylamine (2.13 g, 20.0 mmol, 2.93 mL) in anhydrous dichloromethane (50 mL). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. Dichloromethane (100 mL) was added and the mixture was extracted with aqueous 1 N HCl (2 x 30 mL). The aqueous phase was basified with aqueous 1 N KOH (40 mL) and extracted with dichloromethane (3 x 40 mL). The combined organic phases were washed with brine (50 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified by flash column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , ethyl acetate/*n*-hexane gradient) and subsequent recrystallization (ethyl acetate/*n*-hexane).

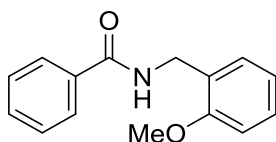
*N*-(pyridin-2-ylmethyl)benzamide (**5.4.2-4**) [CAS: 35854-47-8].



Using method A, the compound was synthesized from 2-(aminomethyl)-pyridine (1.08 g, 10.0 mmol, 1.04 mL) and benzoyl chloride (1.56 g, 11.0 mmol, 1.29 mL) yielding the product as a colorless solid (2.10 g, 9.89 mmol, 90 %). **m.p.** 56 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  =

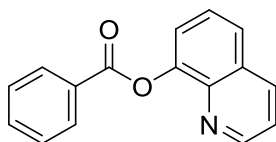
8.52-8.61 (m, 1 H), 7.84-7.93 (m, 2 H), 7.60-7.74 (m, 2 H), 7.41-7.54 (m, 3 H), 7.33 (d,  $J=7.8$  Hz, 1 H), 7.20-7.25 (m, 1 H), 4.77 ppm (d,  $J=4.8$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 167.3, 156.1, 149.0, 136.8, 134.4, 131.5, 128.5, 127.1, 122.4, 122.2, 44.7$  ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ : C, 73.57; H, 5.70; N, 13.20; found C, 73.53; H, 5.65; N, 13.35.

*N*-(2-methoxyphenyl)benzamide (**5.4.2-5**) [CAS: 5395-00-6].



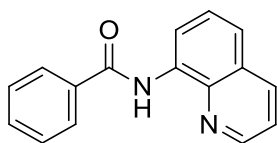
Using method A, the compound was synthesized from 2-methoxyaniline (995 mg, 8.00 mmol, 911  $\mu\text{L}$ ) and benzoyl chloride (1.25 g, 8.80 mmol, 1.03 mL) yielding the product as a colorless oil (1.25 g, 5.50 mmol, 69 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.53$ -8.61 (m, 2 H), 7.89-7.93 (m, 2 H), 7.48-7.60 (m, 3 H), 7.01-7.13 (m, 2 H), 6.94 (dd,  $J=7.8, 1.5$  Hz, 1 H), 3.94 ppm (s, 3 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.2, 148.1, 135.3, 131.7, 128.7, 127.8, 127.0, 123.8, 121.2, 119.8, 109.9, 55.8$  ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ : C, 73.99; H, 5.77; N, 6.16; found C, 73.94; H, 5.69; N, 6.17.

Quinolin-8-yl benzoate (**5.4.2-6**) [CAS: 86-75-9].



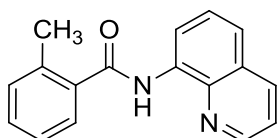
Using method A, the compound was synthesized from 8-hydroxyquinoline (1.47 g, 10.0 mmol) and benzoyl chloride (1.48 g, 10.4 mmol, 1.21 mL) yielding the product as a colorless solid (1.10 g, 4.41 mmol, 44 %). **m.p.** 121  $^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.91$  (dd,  $J=4.1, 1.6$  Hz, 1 H), 8.34-8.40 (m, 2 H), 8.22 (dd,  $J=8.4, 1.6$  Hz, 1 H), 7.75-7.81 (m, 1 H), 7.65-7.71 (m, 1 H), 7.53-7.63 (m, 4 H), 7.44 ppm (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.5, 150.6, 147.7, 141.3, 136.0, 133.6, 130.5, 129.6, 129.4, 128.6, 126.2, 126.0, 121.7, 121.6$  ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_2$ : C, 77.10; H, 4.45; N, 5.62; found C, 77.04; H, 4.50; N, 5.62.

N-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1a**) [CAS: 33757-48-1].



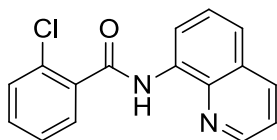
Using method A, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (4.41 g, 30.0 mmol) and benzoyl chloride (5.54 g, 39.0 mmol, 4.58 mL) yielding the product as a colorless solid (5.80 g, 23.4 mmol, 78 %). **m.p.** 91 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.77 (br. s., 1 H), 8.96 (dd, *J*=7.5, 1.5 Hz, 1 H), 8.86 (dd, *J*=4.1, 1.6 Hz, 1 H), 8.19 (dd, *J*=8.3, 1.5 Hz, 1 H), 8.08-8.13 (m, 2 H), 7.53-7.64 (m, 4 H), 7.49 ppm (dd, *J*=8.3, 4.3 Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.4, 148.3, 138.7, 136.4, 135.1, 134.6, 131.8, 128.8 (4 C), 128.0, 127.4, 127.3, 121.7, 116.5 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O: C, 77.40; H, 4.87; N, 11.28; found C, 77.56; H, 4.87; N, 11.11.

2-Methyl-N-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1b**) [CAS: 1182669-71-1].



Using method A, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.21 g, 15.0 mmol) and ortho-toluoyl chloride (3.05 g, 19.5 mmol, 2.57 mL) yielding the product as a light yellow solid (2.90 g, 11.1 mmol, 74 %). **m.p.** 93 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.24 (br. s., 1 H), 8.97 (d, *J*=7.5 Hz, 1 H), 8.78 (dd, *J*=4.3, 1.5 Hz, 1 H), 8.18 (dd, *J*=8.3, 1.5 Hz, 1 H), 7.71 (d, *J*=7.5 Hz, 1 H), 7.58-7.64 (m, 1 H), 7.53-7.58 (m, 1 H), 7.39-7.48 (m, 2 H), 7.30-7.37 (m, 2 H), 2.63 ppm (s, 3 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 168.1, 148.2, 138.5, 136.6, 136.6, 136.3, 134.7, 131.3, 130.3, 127.9, 127.4, 127.2, 126.0, 121.7, 121.6, 116.4, 20.2 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O: C, 77.84; H, 5.38; N, 10.68; found C, 77.61; H, 5.43; N, 10.62.

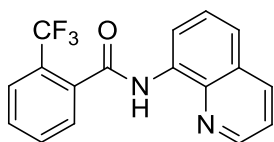
2-Chloro-N-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1c**) [CAS: 444112-59-8].



Using method A, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (736 mg, 5.00 mmol) and 2-chlorobenzoyl chloride (857 mg, 4.75 mmol) yielding the product as a colorless solid (890 mg, 3.15 mmol, 63 %). **m.p.** 147 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.50 (br.

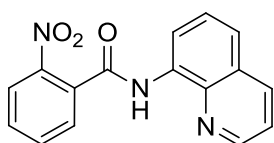
s., 1 H), 8.97 (dd,  $J=7.3, 1.8$  Hz, 1 H), 8.80 (dd,  $J=4.3, 1.8$  Hz, 1 H), 8.18 (dd,  $J=8.3, 1.8$  Hz, 1 H), 7.78-7.86 (m, 1 H), 7.55-7.63 (m, 2 H), 7.38-7.53 ppm (m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.8, 148.3, 138.6, 136.3, 135.8, 134.4, 131.5, 131.1, 130.5, 130.0, 127.9, 127.3, 127.1, 122.1, 121.7, 116.8$  ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$ : C, 67.97; H, 3.92; N, 9.91; found C, 67.74; H, 4.01; N, 9.80.

*N*-(quinolin-8-yl)-2-(trifluoromethyl)benzamide (**5.4.2-1d**) [CAS: 1089568-27-3].



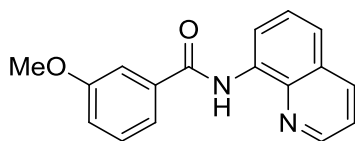
Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.21 g, 15.0 mmol) and 2-(trifluoromethyl)benzoic acid (3.20 g, 16.5 mmol) yielding the product as a colorless solid (3.20 g, 10.1 mmol, 68 %). **m.p.** 115 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.19$  (br. s., 1 H), 8.94 (dd,  $J=7.0, 2.0$  Hz, 1 H), 8.76 (dd,  $J=4.1, 1.6$  Hz, 1 H), 8.17 (dd,  $J=8.3, 1.8$  Hz, 1 H), 7.78 (dd,  $J=11.9, 7.7$  Hz, 2 H), 7.65-7.71 (m, 1 H), 7.56-7.65 (m, 3 H), 7.45 ppm (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.9, 148.3, 138.4, 136.3, 136.1$  (q,  $J=2.2$  Hz, 1 C), 134.3, 132.1, 130.1, 128.4, 127.9, 127.6 (q,  $J=31.5$  Hz, 1 C), 127.3, 126.6 (q,  $J=5.1$  Hz, 1 C), 123.6 (q,  $J=276.6$  Hz, 1 C), 122.3, 121.7, 116.8 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = -58.86 - -58.78$  ppm (m, 3 F). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$ : C, 64.56; H, 3.51; N, 8.86; found C, 64.65; H, 3.66; N, 8.78.

2-Nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1e**) [CAS: 33757-51-6].



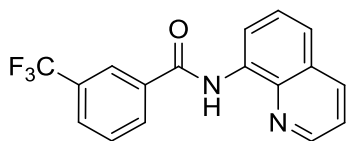
Using method A, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (1.00 g, 6.80 mmol) and 2-nitrobenzoyl chloride (1.20 g, 6.46 mmol) yielding the product as a light brown solid (1.20 g, 4.09 mmol, 63 %). **m.p.** 199 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.19$  (br. s., 1 H), 8.90 (dd,  $J=6.5, 2.5$  Hz, 1 H), 8.76 (dd,  $J=4.3, 1.5$  Hz, 1 H), 8.20 (dd,  $J=8.3, 1.8$  Hz, 1 H), 8.12-8.16 (m, 1 H), 7.74-7.80 (m, 2 H), 7.58-7.70 (m, 3 H), 7.47 ppm (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.2, 148.3, 146.7, 138.3, 136.4, 134.1, 133.8, 133.0, 130.8, 128.6, 127.9, 127.4, 124.7, 122.4, 121.8, 117.1$  ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ : C, 65.53; H, 3.78; N, 14.33; found C, 65.59; H, 3.91; N, 14.23.

3-Methoxy-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1f**) [CAS: 341020-03-9].



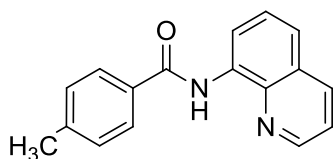
Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.21 g, 15.0 mmol) and 3-methoxybenzoic acid (2.56 g, 16.5 mmol) yielding the product as a colorless solid (3.20 g, 11.5 mmol, 77 %). **m.p.** 84 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.74 (br. s., 1 H), 8.94 (dd, *J*=7.5, 1.5 Hz, 1 H), 8.84 (dd, *J*=4.3, 1.8 Hz, 1 H), 8.17 (dd, *J*=8.3, 1.5 Hz, 1 H), 7.65 (qd, *J*=3.0, 1.6 Hz, 2 H), 7.52-7.62 (m, 2 H), 7.43-7.49 (m, 2 H), 7.12 (ddd, *J*=8.2, 2.6, 1.0 Hz, 1 H), 3.91 (s, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.2, 159.9, 148.2, 138.7, 136.6, 136.3, 134.5, 129.7, 127.9, 127.4, 121.6, 121.6, 119.0, 117.9, 116.4, 112.6, 55.4 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 73.37; H, 5.07; N, 10.07; found C, 73.25; H, 5.14; N, 9.99.

*N*-(quinolin-8-yl)-3-(trifluoromethyl)benzamide (**5.4.2-1g**) [CAS: 331627-96-4].



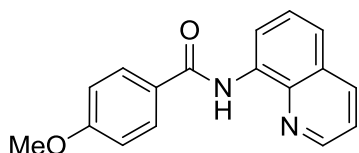
Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.21 g, 15.0 mmol) and 3-(trifluoromethyl)benzoic acid (3.20 g, 16.5 mmol) yielding the product as a colorless solid (2.60 g, 8.22 mmol, 55 %). **m.p.** 88 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.78 (br. s., 1 H), 8.92 (dd, *J*=7.3, 1.8 Hz, 1 H), 8.87 (dd, *J*=4.3, 1.8 Hz, 1 H), 8.36 (s, 1 H), 8.25 (d, *J*=8.0 Hz, 1 H), 8.20 (dd, *J*=8.3, 1.5 Hz, 1 H), 7.85 (d, *J*=7.8 Hz, 1 H), 7.67-7.73 (m, 1 H), 7.55-7.64 (m, 2 H), 7.50 ppm (dd, *J*=8.3, 4.3 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 163.8, 148.4, 138.6, 136.4, 135.9, 134.1, 131.4 (q, *J*=32.7 Hz, 1 C), 130.2 129.4, 128.4 (q, *J*=3.6 Hz, 1 C), 127.9, 127.4, 124.5 (q, *J*=3.6 Hz, 1C), 123.7 (q, *J*=272.48 Hz, 1 C), 122.1, 121.8, 116.7 ppm. <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = -62.66 ppm (s, 3 F). **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O: C, 64.56; H, 3.51; N, 8.86; found C, 64.55; H, 3.60; N, 8.86.

4-Methyl-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1h**) [CAS: 33757-49-2].



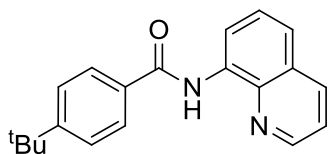
Using method A, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.21 g, 15.0 mmol) and 4-methylbenzoyl chloride (3.08 g, 19.5 mmol, 2.65 mL) yielding the product as a light yellow solid (2.00 g, 7.62 mmol, 51 %). **m.p.** 119 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.72 (br. s., 1 H), 8.95 (dd, *J*=7.5, 1.3 Hz, 1 H), 8.81-8.86 (m, 1 H), 8.15 (d, *J*=8.3 Hz, 1 H), 7.99 (d, *J*=8.3 Hz, 2 H), 7.55-7.62 (m, 1 H), 7.49-7.54 (m, 1 H), 7.42-7.48 (m, 1 H), 7.34 (d, *J*=7.8 Hz, 2 H), 2.44 ppm (s, 3 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.3, 148.1, 142.2, 138.6, 136.2, 134.6, 132.2, 129.4 (2 C), 127.9, 127.3, 127.2 (2 C), 121.5, 121.4, 116.3, 21.5 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O: C, 77.84; H, 5.38; N, 10.68; found C, 77.80; H, 5.41; N, 10.74.

4-Methoxy-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1i**) [CAS: 33757-50-5].



Using method A, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.21 g, 15.0 mmol) and 4-methoxybenzoyl chloride (3.36 g, 19.5 mmol, 2.67 mL) yielding the product as an orange solid (2.62 g, 9.41 mmol, 63 %). **m.p.** 118 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.69 (br. s., 1 H), 8.93 (dd, *J*=7.5, 1.0 Hz, 1 H), 8.83-8.87 (m, 1 H), 8.17 (dd, *J*=8.2, 2.4 Hz, 1 H), 8.07 (d, *J*=8.8 Hz, 2 H), 7.50-7.63 (m, 2 H), 7.44-7.49 (m, 1 H), 7.01-7.07 (m, 2 H), 3.90 (s, 3 H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.0, 162.5, 148.2, 138.7, 136.3, 134.7, 129.1 (2 C), 128.0, 127.46, 127.44, 121.6, 121.3, 116.3, 113.9 (2 C) ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 73.37; H, 5.07; N, 10.07; found C, 73.58; H, 5.01; N, 9.89.

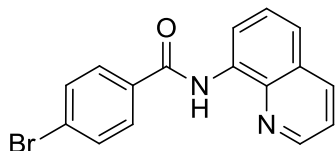
4-(*tert*-Butyl)-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1j**) [CAS: 912896-78-7].



Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.16 g, 15.0 mmol) and 4-*tert*-butylbenzoic acid (2.97 g, 16.5 mmol) yielding the product as a colorless solid (2.80 g, 9.20 mmol, 61 %). **m.p.** 72 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.75 (s, 1 H), 8.96 (dd, *J*=7.5, 1.3 Hz, 1 H), 8.85 (dd, *J*=4.1, 1.4 Hz, 1 H), 8.18 (d, *J*=8.3 Hz, 1 H), 8.01-8.08 (m, 2 H), 7.51-7.64 (m, 4 H), 7.47 (dd, *J*=8.3, 4.3 Hz, 1 H), 1.39 ppm (s, 9 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.4, 155.3, 148.2, 138.7, 136.3, 134.6, 132.3, 127.9, 127.4, 127.1 (2 C),

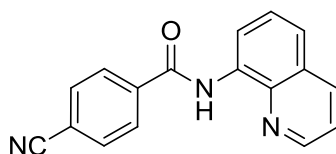
125.7 (2 C), 121.6, 121.4, 116.3, 34.9, 31.1 (3 C) ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $C_{20}H_{20}N_2O$ : C, 78.92; H, 6.62; N, 9.20; found C, 78.80; H, 6.69; N, 9.14.

4-Bromo-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1k**) [CAS: 299928-52-2].



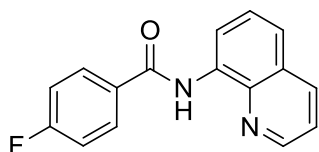
Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.21 g, 15.0 mmol) and 4-bromobenzoic acid (3.38 g, 16.5 mmol) yielding the product as a beige solid (3.00 g, 9.17 mmol, 61 %). **m.p.** 134 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.69 (br. s., 1 H), 8.90 (dd,  $J=7.4, 1.6$  Hz, 1 H), 8.83 (dd,  $J=4.3, 1.8$  Hz, 1 H), 8.17 (dd,  $J=8.3, 1.8$  Hz, 1 H), 7.90-7.96 (m, 2 H), 7.63-7.69 (m, 2 H), 7.52-7.61 (m, 2 H), 7.46 ppm (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 164.2, 148.2, 138.5, 136.3, 134.2, 133.8, 131.9 (2 C), 128.8 (2 C), 127.9, 127.3, 126.5, 121.8, 121.7, 116.5 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $C_{16}H_{11}BrN_2O$ : C, 58.74; H, 3.39; N, 8.56; found C, 58.68; H, 3.42; N, 8.54.

4-Cyano-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1l**) [CAS: 1016866-93-5].



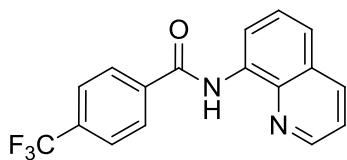
Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.21 g, 15.0 mmol) and 4-cyanobenzoic acid (2.45 g, 16.5 mmol). Recrystallization from acetonitrile yielded the product as a brown solid (2.00 g, 7.32 mmol, 49 %). **m.p.** 151 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.76 (s, 1 H), 8.79-8.92 (m, 2 H), 8.19 (dd,  $J=8.3, 1.5$  Hz, 1 H), 8.11-8.16 (m, 2 H), 7.78-7.83 (m, 2 H), 7.55-7.62 (m, 2 H), 7.49 ppm (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 163.4, 148.5, 139.0, 138.7, 136.5, 133.9, 132.7, 128.0, 128.0, 127.4, 122.4, 121.9, 118.1, 116.8, 115.3 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $C_{17}H_{11}N_3O$ : C, 74.71; H, 4.06; N, 15.38; found C, 74.78; H, 4.12; N, 15.50.

4-Fluoro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1m**) [CAS: 159090-73-0].



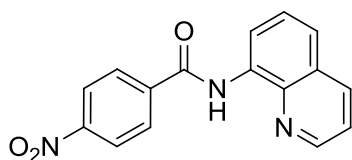
Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.16 g, 15.0 mmol) and 4-fluorobenzoic acid (2.36 g, 16.5 mmol) yielding the product as a colorless solid (1.40 g, 5.26 mmol, 35 %). **m.p.** 125 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.70 (br. s., 1 H), 8.91 (dd, *J*=7.5, 1.5 Hz, 1 H), 8.85 (dd, *J*=4.3, 1.8 Hz, 1 H), 8.18 (dd, *J*=8.3, 1.8 Hz, 1 H), 8.07-8.13 (m, 2 H), 7.52-7.62 (m, 2 H), 7.48 (dd, *J*=8.3, 4.3 Hz, 1 H), 7.19-7.26 ppm (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.0 (d, *J*=252.5 Hz, 1 C), 164.3, 148.3, 138.69, 138.67, 136.4, 134.4, 131.3, 129.6 (d, *J*=9.1 Hz, 2 C), 128.0, 127.4, 121.8, 121.7, 116.5, 115.8 (d, *J*=21.8 Hz, 2 C) ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = -107.62 ppm (m, 1 F). **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>FN<sub>2</sub>O: C, 72.17; H, 4.16; N, 10.52; found C, 72.03; H, 4.21; N, 10.56.

*N*-(quinolin-8-yl)-4-(trifluoromethyl)benzamide (**5.4.2-1n**) [CAS: 723757-33-3].



Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.21 g, 15.0 mmol) and 4-(trifluoromethyl)benzoic acid (3.20 g, 16.5 mmol) yielding the product as a colorless solid (3.40 g, 10.7 mmol, 72 %). **m.p.** 101 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.78 (br. s., 1 H), 8.92 (dd, *J*=7.2, 1.9 Hz, 1 H), 8.85 (dd, *J*=4.3, 1.5 Hz, 1 H), 8.15-8.21 (m, 3 H), 7.81 (d, *J*=8.3 Hz, 2 H), 7.54-7.63 (m, 2 H), 7.49 ppm (dd, *J*=8.3, 4.3 Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=163.9, 148.4, 138.6, 138.3, 136.4, 134.1, 133.4 (q, *J*=32.7 Hz, 1 C), 127.9, 127.7 (2 C), 127.4, 125.8 (q, *J*=3.6 Hz, 2 C), 123.7 (q, *J*=272.5 Hz, 1 C), 122.1, 121.8, 116.7 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = -62.88 ppm (d, *J*=4.1 Hz, 3 F). **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O: C, 64.56; H, 3.51; N, 8.86; found C, 64.56; H, 3.56; N, 8.85.

4-Nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1o**) [CAS: 33757-52-7].

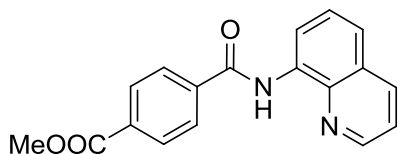


Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.21 g, 15.0 mmol) and 4-nitrobenzoic acid (2.77 g, 16.5 mmol). Recrystallization from acetonitrile yielded the product as a light brown solid (1.60 g, 5.46 mmol, 36 %). **m.p.** 187 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.79 (br. s., 1 H), 8.82-8.91 (m, 2 H), 8.31-8.39 (m, 2 H), 8.15-8.24



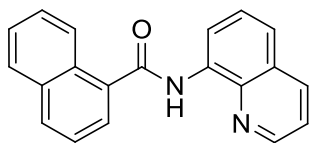
(m, 3 H), 7.56-7.63 (m, 2 H), 7.51 ppm (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 163.1, 149.6, 148.5, 140.5, 138.5, 136.5, 133.8, 128.4$  (2 C), 127.9, 127.3, 123.9 (2 C), 122.4, 121.9, 116.8 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ : C, 65.53; H, 3.78; N, 14.33; found C, 65.55; H, 3.83; N, 14.47.

Methyl 4-(quinolin-8-ylcarbamoyl)benzoate (**5.4.2-1p**) [CAS: 878687-85-5].



4-Dimethylaminopyridine (185 mg, 1.5 mmol) and mono-methyl terephthalate (2.97 g, 16.5 mmol) were dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL). At 0 °C solutions of DCC (3.44 g, 16.5 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) and 8-aminoquinoline (2.21 g, 15.0 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) were consecutively added. The resulting mixture was stirred at room temperature for 16 h, diluted with ethyl acetate (50 mL), washed with a saturated aqueous solution of  $\text{NaHCO}_3$  (30 mL) and brine (50 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed in vacuo. Purification by flash column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , ethyl acetate/*n*-hexane gradient) and subsequent recrystallization (ethyl acetate/*n*-hexane) yielded the product as a yellow solid (3.5 g, 11.4 mmol, 76 %). **m.p.** 133 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.70$  (s, 1 H), 8.87 (dd,  $J=7.4, 1.6$  Hz, 1 H), 8.79 (dd,  $J=4.3, 1.8$  Hz, 1 H), 8.04-8.17 (m, 5 H), 7.46-7.55 (m, 2 H), 7.41 (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H), 3.93 ppm (s, 3 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.1, 164.1, 148.2, 138.7, 138.4, 136.2, 134.0, 132.7, 129.8$  (2 C) 127.7, 127.2, 127.1 (2 C), 121.9, 121.6, 116.5, 52.3 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ : C, 70.58; H, 4.61; N, 9.15; found C, 70.55; H, 4.78; N, 9.10.

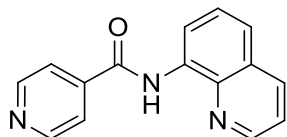
*N*-(quinolin-8-yl)-1-naphthamide (**5.4.2-1q**) [CAS: 443735-56-6].



Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.21 g, 15.0 mmol) and 1-naphthoic acid (1.76 g, 10.0 mmol) yielding the product as a light yellow solid (1.80 g, 6.03 mmol, 60 %). **m.p.** 180 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.44$  (br. s., 1 H), 9.07 (dd,  $J=7.5, 1.0$  Hz, 1 H), 8.76 (dd,  $J=4.1, 1.6$  Hz, 1 H), 8.52-8.58 (m, 1 H), 8.21 (dd,  $J=8.3, 1.5$  Hz, 1 H), 8.03 (d,  $J=8.3$  Hz, 1 H), 7.94 (dd,  $J=7.2, 1.4$  Hz, 2 H), 7.64-7.69 (m, 1 H), 7.55-7.63 (m, 4 H) 7.47 ppm (dd,  $J=8.2, 4.1$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 167.7, 148.3, 138.6, 136.4, 134.8, 134.6, 133.9, 131.1, 130.3, 128.4, 128.0, 127.4, 127.3,$

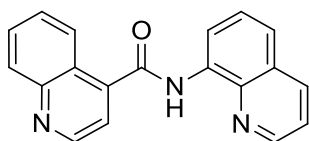
126.5, 125.5, 125.5, 124.9, 121.9, 121.7, 116.7 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $C_{20}H_{14}N_2O$ : C, 80.52; H, 4.73; N, 9.39; found C, 80.44; H, 4.79; N, 9.40.

*N*-(quinolin-8-yl)isonicotinamide (**5.4.2-1r**) [CAS: 33757-58-3].



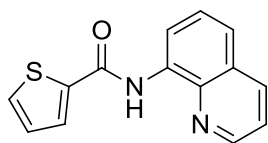
Using method C, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (1.15 g, 8.00 mmol) and isonicotinic acid (1.23 g, 10.0 mmol) yielding the product as a beige solid (1.13 g, 4.53 mmol, 57 %). **m.p.** 138 °C.  **$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.80 (br. s., 1 H), 8.90 (dd,  $J=6.0, 2.8$  Hz, 1 H), 8.86 (d,  $J=5.5$  Hz, 3 H), 8.19 (d,  $J=8.3$  Hz, 1 H), 7.90 (d,  $J=5.8$  Hz, 2 H), 7.55 - 7.62 (m, 2 H), 7.49 ppm (dd,  $J=8.2, 4.1$  Hz, 1 H).  **$^{13}C$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 163.2, 150.8 (2 C), 148.4, 142.0, 138.6, 136.4, 133.8, 127.9, 127.3, 122.4, 121.8, 120.9 (2 C), 116.8 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $C_{15}H_{11}N_3O$ : C, 72.28; H, 4.45; N, 16.86; found C, 72.27; H, 4.50; N, 16.82.

*N*-(quinolin-8-yl)quinoline-4-carboxamide (**5.4.2-1s**) [CAS: 1436849-21-6].



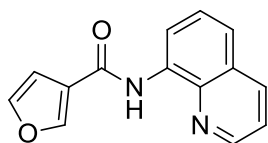
Using method C, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (1.15 g, 8.00 mmol) and quinoline-4-carboxylic acid (1.79 g, 10.0 mmol) yielding the product as a colorless solid (1.77 g, 5.91 mmol, 59 %). **m.p.** 211 °C.  **$^1H$ -NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.49 (br. s., 1 H), 9.10 (d,  $J=4.4$  Hz, 1 H), 9.03 (dd,  $J=6.4, 2.4$  Hz, 1 H), 8.77 (d,  $J=3.9$  Hz, 1 H), 8.47 (d,  $J=8.6$  Hz, 1 H), 8.23 (d,  $J=8.3$  Hz, 2 H), 7.58-7.89 (m, 5 H), 7.49 ppm (dd,  $J=8.2, 4.3$  Hz, 1 H).  **$^{13}C$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 165.4, 150.0, 148.9, 148.5, 141.9, 138.5, 136.4, 134.2, 130.1, 130.0, 128.0, 127.8, 127.3, 125.4, 124.5, 122.6, 121.9, 118.7, 117.0 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $C_{19}H_{13}N_3O$ : C, 76.24; H, 4.38; N, 14.04; found C, 76.66; H, 4.43; N, 13.95.

*N*-(quinolin-8-yl)thiophene-2-carboxamide (**5.4.2-1t**) [CAS: 299199-50-1].



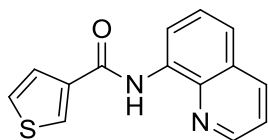
Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.10 g, 14.5 mmol) and 2-thiophenecarboxylic acid (2.07 g, 16.0 mmol) yielding the product as a yellow solid (2.40 g, 9.44 mmol, 59 %). **m.p.** 100 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.61 (br. s., 1 H), 8.81-8.90 (m, 2 H), 8.19 (dd, *J*=8.3, 1.8 Hz, 1 H), 7.85 (dd, *J*=3.8, 1.3 Hz, 1 H), 7.52-7.62 (m, 3 H), 7.48 (dd, *J*=8.3, 4.3 Hz, 1 H), 7.19 ppm (dd, *J*=5.0, 3.8 Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 160.0, 148.3, 140.1, 138.5, 136.4, 134.3, 130.9, 128.4, 128.0, 127.8, 127.4, 121.7, 121.6, 116.5 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS: C, 66.12; H, 3.96; N, 11.02; S, 12.61; found C, 65.97; H, 4.01; N, 11.04; S, 12.79.

*N*-(quinolin-8-yl)furan-3-carboxamide (**5.4.2-1u**) [CAS: 1090407-15-0].



Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (1.00 g, 6.80 mmol) and 3-furoic acid (1.87 g, 16.5 mmol) yielding the product as a light brown solid (1.5 g, 6.30 mmol, 42 %). **m.p.** 139.1 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.27 (br. s., 1 H), 8.84 (dd, *J*=7.4, 1.4 Hz, 1 H), 8.79 (dd, *J*=4.1, 1.6 Hz, 1 H), 8.16-8.20 (m, 1 H), 8.12 (dd, *J*=8.3, 1.8 Hz, 1 H), 7.46-7.56 (m, 3 H), 7.42 (dd, *J*=8.3, 4.0 Hz, 1 H), 6.91 ppm (dd, *J*=1.8, 0.8 Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 160.6, 148.1, 145.1, 143.9, 138.3, 136.2, 134.2, 127.8, 127.3, 123.5, 121.6, 121.5, 116.3, 108.5 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3352 (s), 3113 (m), 1659 (s), 1532 (s), 1486 (s), 1334 (m), 1153 (m), 1017 (m) cm<sup>-1</sup>. **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 70.58; H, 4.23; N, 11.76; found C, 70.23; H, 4.30; N, 11.66.

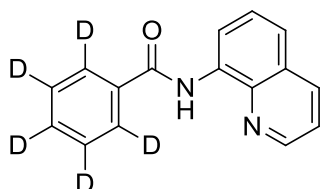
*N*-(quinolin-8-yl)thiophene-3-carboxamide (**5.4.2-1v**) [CAS: 930053-64-8].



Using method B, the compound was synthesized from 8-aminoquinoline (2.16 g, 15.0 mmol) and 3-thiophenecarboxylic acid (2.11 g, 16.5 mmol) yielding the product as a green solid (800 mg, 3.15 mmol, 21 %). **m.p.** 122 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.50 (br.

s., 1 H), 8.87 (dd,  $J=7.7$ , 1.1 Hz, 1 H), 8.79 (dd,  $J=4.1$ , 1.6 Hz, 1 H), 8.09-8.16 (m, 2 H), 7.67 (dd,  $J=5.0$ , 1.3 Hz, 1 H), 7.46-7.58 (m, 2 H), 7.38-7.45 ppm (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 160.8, 148.1, 138.4, 138.2, 136.2, 134.3, 128.8, 127.8, 127.3, 126.6, 126.2, 121.5, 121.5, 116.3 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$ : C, 66.12; H, 3.96; N, 11.02; S, 12.61; found C, 65.97; H, 4.01; N, 11.04; S, 12.79.

2,3,4,5,6-Pentadeuterio-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-[D<sub>5</sub>]1a**) [CAS: 1443788-16-6].



4-Dimethylaminopyridine (91.3 mg, 0.74 mmol) and benzoic-*d*<sub>5</sub> acid (1.00 g, 7.4 mmol) were dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL). At 0 °C solutions of DCC (1.70 g, 8.14 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) and 8-aminoquinoline (1.09 g, 7.40 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) were consecutively added. The resulting mixture was stirred at room temperature for 16 h, diluted with ethyl acetate (50 mL), washed with a saturated aqueous solution of  $\text{NaHCO}_3$  (30 mL) and brine (50 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed in vacuo. Purification by flash column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , ethyl acetate/*n*-hexane gradient) and subsequent recrystallization (ethyl acetate/*n*-hexane) yielded the product as a colorless solid (620 mg, 2.45 mmol, 33 %). **m.p.** 92 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.76 (br. s., 1 H), 8.96 (dd,  $J=7.5$ , 1.3 Hz, 1 H), 8.86 (dd,  $J=4.3$ , 1.5 Hz, 1 H), 8.19 (dd,  $J=8.3$ , 1.5 Hz, 1 H), 7.52-7.64 (m, 2 H), 7.48 ppm (dd,  $J=8.3$ , 4.3 Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.4, 148.2, 138.7, 136.3, 135.0, 134.6, 131.3 (1:1:1 t,  $J=25.43$  Hz, 1 C), 128.5 (1:1:1 t,  $J=26.34$  Hz, 1 C), 128.0, 127.4, 126.8 (1:1:1 t,  $J=24.52$  Hz, 1 C), 121.6, 116.5 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{D}_5\text{N}_2\text{O}$ : C, 75.86; H/D, 4.87; N, 11.06; found C, 76.14; H/D, 5.10; N, 11.07.

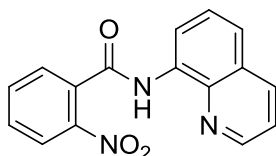
### *Nitration of amides*

General procedure for the copper-mediated *ortho*-nitration

A 20 mL vessel was charged with *N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**1a**, 248 mg, 1.00 mmol),  $\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)_2$  (325 mg, 0.50 mmol) and  $\text{AgNO}_2$  (311 mg, 2.00 mmol). In a glovebox *N*-methylmorpholine *N*-oxide (242 mg, 2.00 mmol) was added and the vessel was sealed. Propylene carbonate (6 mL) was added via syringe and the mixture was stirred at 50 °C for 48 h. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with dichloromethane (50 mL),

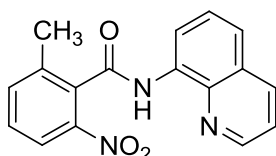
filtered, washed with aqueous 20 % ammonium hydroxide (20 mL), water (20 mL) and brine (20 mL), and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuum, and the product was isolated from the residue by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, ethyl acetate/*n*-hexane gradient) as a yellow solid (210 mg, 72 %).

2-Nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2a**) [CAS: 33757-51-6].



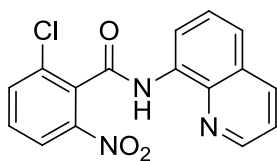
Using the general procedure, the compound was synthesized from *N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1a**, 248 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a yellow solid (210 mg, 716 μmol, 72 %). **m.p.** 199 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.19 (br. s., 1 H), 8.90 (dd, *J*=6.4, 2.4 Hz, 1 H), 8.76 (dd, *J*=4.1, 1.6 Hz, 1 H), 8.20 (dd, *J*=8.3, 1.8 Hz, 1 H), 8.14 (d, *J*=8.3 Hz, 1 H), 7.74 - 7.81 (m, 2 H), 7.57-7.70 (m, 3 H), 7.47 ppm (dd, *J*=8.3, 4.3 Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 164.2, 148.3, 146.7, 138.3, 136.4, 134.1, 133.8, 133.0, 130.8, 128.6, 127.9, 127.4, 124.7, 122.4, 121.8, 117.1 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3338 (m), 1673 (s), 1518 (vs), 1482 (s), 1424 (m), 1356 (vs), 1325 (s), 1132 (w) cm<sup>-1</sup>. **MS** (ESI): *m/z*: 293.9 (M<sup>+</sup>+H<sup>+</sup>). **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: C, 65.53; H, 3.78; N, 14.33; found C, 65.28; H, 3.84; N, 14.31.

2-Methyl-6-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2b**). [CAS: 1647073-69-5]



Using the general procedure, the compound was synthesized from 2-methyl-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1b**, 262 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a light brown solid (159 mg, 517 μmol, 52 %). **m.p.** 217 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.97 (br. s., 1 H), 8.95 (dd, *J*=7.3, 1.8 Hz, 1 H), 8.72 (dd, *J*=4.1, 1.6 Hz, 1 H), 8.18 (dd, *J*=8.3, 1.5 Hz, 1 H), 8.07 (dd, *J*=8.3, 0.5 Hz, 1 H), 7.56-7.65 (m, 3 H), 7.48-7.54 (m, 1 H), 7.44 (dd, *J*=8.3, 4.3 Hz, 1 H), 2.55 (s, 3 H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 164.5, 148.3, 145.9, 138.3, 137.8, 136.4, 136.3, 134.1, 132.6, 129.6, 127.9, 127.4, 122.3, 122.1, 121.7, 117.0, 19.2 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3337 (m), 1669 (s), 1517 (vs), 1483 (vs), 1351 (s), 1330 (s), 1263 (m), 1127 (w), 897 (w) cm<sup>-1</sup>. **MS** (ESI): *m/z*: 307.9 (M<sup>+</sup>+H<sup>+</sup>). **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: C, 66.44; H, 4.26; N, 13.67; found C, 66.64; H, 4.21; N, 13.92.

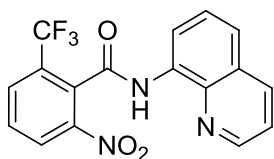
2-Chloro-6-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2c**). [CAS: 1647073-70-8]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

2-chloro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1c**, 283 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a yellow solid (191 mg, 583  $\mu\text{mol}$ , 58 %). **m.p.** 189 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.09 (br. s., 1 H), 8.93 (dd,  $J=6.8, 2.3$  Hz, 1 H), 8.76 (dd,  $J=4.3, 1.5$  Hz, 1 H), 8.20 (ddd,  $J=8.5, 7.6, 1.3$  Hz, 2 H), 7.83 (dd,  $J=8.0, 1.0$  Hz, 1 H), 7.58-7.68 (m, 3 H), 7.48 ppm (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.4, 148.4, 138.3, 136.4, 135.5, 133.9, 133.7, 132.3, 130.6, 128.0, 127.5, 123.2, 122.5, 121.8, 120.0, 117.2 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3335 (m), 3086 (m), 1676 (s), 1521 (vs), 1484 (s), 1426 (m), 1348 (s), 1330 (s), 1263 (m), 1111 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 327.9 ( $\text{M}^+ + \text{H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_3$ : C, 58.64; H, 3.08; N, 12.82; found C, 58.44; H, 2.94; N, 12.62.

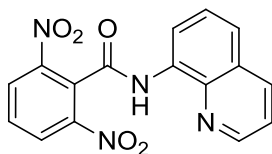
2-Nitro-*N*-(quinolin-8-yl)-6-(trifluoromethyl)benzamide (**5.4.2-2d**). [CAS: 1647073-71-9]



Using the general procedure at 70 °C, the compound was synthesized from

*N*-(quinolin-8-yl)-2-(trifluoromethyl)benzamide (**5.4.2-1d**, 316 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a beige solid (210 mg, 581  $\mu\text{mol}$ , 58 %). **m.p.** 194 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.18 (br. s., 1 H), 8.85-8.92 (m, 1 H), 8.74 (dd,  $J=4.1, 1.6$  Hz, 1 H), 8.41 (d,  $J=7.8$  Hz, 1 H), 8.20 (dd,  $J=8.3, 1.8$  Hz, 1 H), 8.09 (d,  $J=7.5$  Hz, 1 H), 7.77-7.84 (m, 1 H), 7.60-7.66 (m, 2 H), 7.47 ppm (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 160.9, 148.4, 147.4, 138.3, 136.5, 133.9, 131.7 (q,  $J=5.14$  Hz, 1 C), 131.3 (q,  $J=2.20$  Hz, 1 C), 130.7, 129.8 (q,  $J=33.01$  Hz), 128.3, 128.0, 127.4, 122.7, 121.8, 122.6 (q,  $J=275.10$  Hz, 1 C), 117.2 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = -58.68 ppm (s, 3 F). **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3341 (w), 3097 (w), 1681 (s), 1522 (vs), 1486 (s), 1465 (m), 1308 (vs), 1130 (s), 1091 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 361.9 ( $\text{M}^+ + \text{H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3$ : C, 56.52; H, 2.79; N, 11.63; found C, 56.69; H, 2.95; N, 11.52.

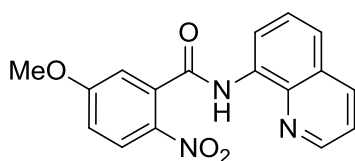
2,6-Dinitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2e**). [CAS: 1647073-72-0]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

2-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1e**, 293 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a yellow solid (259 mg, 766  $\mu\text{mol}$ , 77 %). **m.p.** 222 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.13 (br. s., 1 H), 8.86 (dd,  $J=6.5, 2.5$  Hz, 1 H), 8.73 (dd,  $J=4.3, 1.8$  Hz, 1 H), 8.53 (d,  $J=8.3$  Hz, 2 H), 8.22 (dd,  $J=8.3, 1.5$  Hz, 1 H), 7.87 (t,  $J=8.3$  Hz, 1 H), 7.60-7.69 (m, 2 H), 7.47 ppm (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 159.5, 148.4 (2 C), 147.3, 138.2, 136.5, 133.9, 130.9, 129.8 (2 C), 128.02, 127.99, 127.5, 122.7, 121.8, 117.3 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3328 (m), 3091 (m), 1685 (s), 1520 (vs), 1484 (s), 1428 (m), 1349 (vs), 1329 (vs), 1249 (m), 1229 (m), 918 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 338.9 ( $\text{M}^++\text{H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5$ : C, 56.81; H, 2.98; N, 16.56; found C, 56.72; H, 2.84; N, 16.46.

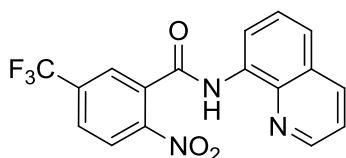
5-Methoxy-2-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2f**). [CAS: 1647073-73-1]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

3-methoxy-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1f**, 278 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a light orange solid (261 mg, 807  $\mu\text{mol}$ , 81 %). **m.p.** 186 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.08 (s, 1 H), 8.91 (dd,  $J=7.0, 2.0$  Hz, 1 H), 8.74 (dd,  $J=4.1, 1.6$  Hz, 1 H), 8.16-8.24 (m, 2 H), 7.57-7.66 (m, 2 H), 7.46 (dd,  $J=8.3, 4.0$  Hz, 1 H), 7.16 (d,  $J=2.8$  Hz, 1 H), 7.05 (dd,  $J=9.3, 2.8$  Hz, 1 H), 3.95 ppm (s, 3 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 164.5, 163.9, 148.3, 138.9, 138.3, 136.4, 135.6, 134.2, 128.0, 127.4, 127.3, 122.4, 121.7, 117.1, 115.1, 113.8, 56.3 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3305 (m), 2965 (w), 1665 (m), 1581 (m), 1522 (vs), 1477 (m), 1358 (s), 1290 (s), 1222 (m), 1089 (m), 1044 (m), 1026 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 323.9 ( $\text{M}^++\text{H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ : C, 63.16; H, 4.05; N, 13.00; found C, 63.22; H, 4.19; N, 12.97.

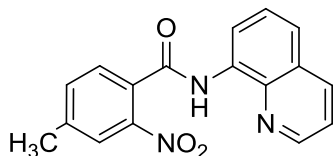
2-Nitro-*N*-(quinolin-8-yl)-5-(trifluoromethyl)benzamide (**5.4.2-2g**). [CAS: 1647073-74-2]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

*N*-(quinolin-8-yl)-3-(trifluoromethyl)benzamide (**5.4.2-1g**, 316 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a brown solid (141 mg, 390  $\mu\text{mol}$ , 39 %). **m.p.** 199 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.27 (s, 1 H), 8.82-8.88 (m, 1 H), 8.76 (dd,  $J=4.3, 1.5$  Hz, 1 H), 8.17-8.25 (m, 2 H), 8.04 (d,  $J=1.3$  Hz, 1 H), 7.88-7.94 (m, 1 H), 7.59-7.64 (m, 2 H), 7.48 ppm (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 162.5, 148.6, 148.5, 138.2, 136.5, 135.4 (q,  $J=33.74$  Hz, 1 C), 133.7, 133.6, 128.0 (q,  $J=3.67$  Hz, 1 C), 127.9, 127.3, 126.1 (q,  $J=3.67$  Hz, 1 C), 125.4, 122.8, 121.9, 122.5 (q,  $J=273.63$  Hz, 1 C), 117.2 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = -63.02 ppm (s, 3 F). **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3254 (w), 2924 (w), 1671 (w), 1646 (m), 1542 (vs), 1529 (vs), 1493 (m), 1323 (vs), 1276 (m), 1173 (s), 1135 (vs), 1095 (m), 1067 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 362.0 ( $\text{M}^+ + \text{H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3$ : C, 56.52; H, 2.79; N, 11.63; found C, 56.63; H, 3.04; N, 11.34.

4-Methyl-2-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2h**). [CAS: 1647073-75-3]

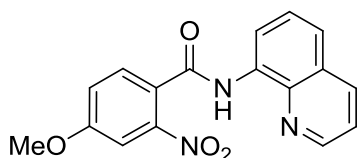


Using the general procedure at 70 °C, the compound was synthesized from

4-methyl-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1h**, 262 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a beige solid (210 mg, 683  $\mu\text{mol}$ , 68 %). **m.p.** 128 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.22 (s, 1 H), 8.87 (dd,  $J=6.8, 2.0$  Hz, 1 H), 8.71 (dd,  $J=4.1, 1.6$  Hz, 1 H), 8.15 (dd,  $J=8.3, 1.5$  Hz, 1 H), 7.83 (d,  $J=0.5$  Hz, 1 H), 7.52-7.64 (m, 3 H), 7.45-7.49 (m, 1 H), 7.42 (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H), 2.46 ppm (s, 3 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 164.3, 148.2, 146.7, 141.7, 138.2, 136.3, 134.1, 134.1, 130.1, 128.3, 127.8, 127.2, 124.9, 122.2, 121.7, 116.9, 21.1 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3331 (m), 3072 (w), 2923 (w), 1673 (s), 1523 (vs), 1485 (s), 1427 (m), 1356 (vs), 1329 (s), 1265 (m), 1134 (w), 1046 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 307.9 ( $\text{M}^+ + \text{H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ : C, 66.44; H, 4.26; N, 13.67; found C, 66.44; H, 4.29; N, 13.66.

4-Methoxy-2-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2i**). [CAS: 1647073-76-4]

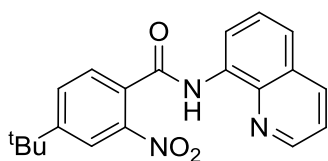




Using the general procedure at 70 °C, the compound was synthesized from

4-methoxy-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1i**, 278 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as an orange solid (220 mg, 680  $\mu\text{mol}$ , 68 %). **m.p.** 176 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.21 (s, 1 H), 8.86 (dd,  $J=6.8, 2.0$  Hz, 1 H), 8.74 (dd,  $J=4.3, 1.8$  Hz, 1 H), 8.17 (dd,  $J=8.3, 1.5$  Hz, 1 H), 7.68 (d,  $J=8.5$  Hz, 1 H), 7.54-7.61 (m, 2 H), 7.51 (d,  $J=2.5$  Hz, 1 H), 7.44 (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H), 7.18 (dd,  $J=8.5, 2.5$  Hz, 1 H), 3.91 (s, 3 H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 164.1, 161.0, 148.3, 138.4, 136.4, 134.3, 129.8, 127.9, 127.4, 125.1, 122.3, 121.8, 119.0, 116.9, 115.2, 109.9, 56.2 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3332 (m), 2992 (w), 1668 (m), 1617 (w), 1520 (vs), 1482 (s), 1426 (m), 1352 (m), 1326 (m), 1266 (s), 1238 (s), 1130 (w), 1068 (w), 1018 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 323.9 ( $\text{M}^+ + \text{H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ : C, 63.16; H, 4.05; N, 13.00; found C, 62.87; H, 4.09; N, 13.02.

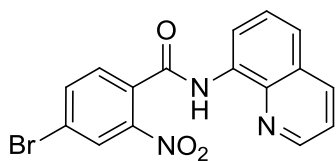
4-(*tert*-Butyl)-2-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2j**). [CAS: 1647073-77-5]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

4-(*tert*-butyl)-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1j**, 304 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a beige solid (216 mg, 618  $\mu\text{mol}$ , 62 %). **m.p.** 193 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.23 (s, 1 H), 8.89 (dd,  $J=6.5, 2.3$  Hz, 1 H), 8.71 (dd,  $J=4.3, 1.8$  Hz, 1 H), 8.15 (dd,  $J=8.3, 1.5$  Hz, 1 H), 8.09 (d,  $J=1.8$  Hz, 1 H), 7.65-7.76 (m, 2 H), 7.51-7.60 (m, 2 H), 7.42 (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H), 1.38 ppm (s, 9 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 164.4, 155.0, 148.2, 146.8, 138.2, 136.3, 134.1, 130.6, 130.1, 128.3, 127.8, 127.2, 122.2, 121.6, 121.6, 116.9, 35.2, 30.8 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3329 (w), 2966 (w), 1678 (s), 1518 (vs), 1481 (m), 1350 (m), 1326 (m), 1119 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 350.0 ( $\text{M}^+ + \text{H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ : C, 68.75; H, 5.48; N, 12.03; found C, 68.45; H, 5.58; N, 11.94.

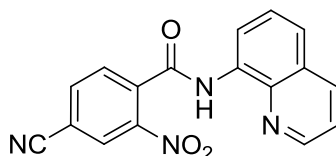
4-Bromo-2-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2k**). [CAS: 1647073-78-6]



Using the general procedure at 70 °C, the compound was synthesized from

4-bromo-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1k**, 327 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a beige solid (227 mg, 610  $\mu\text{mol}$ , 61 %). **m.p.** 198 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.23 (br. s., 1 H), 8.82-8.89 (m, 1 H), 8.23 (d,  $J=1.8$  Hz, 1 H), 8.20 (dd,  $J=8.3, 1.8$  Hz, 1 H), 7.85 (dd,  $J=8.2, 1.9$  Hz, 1 H), 7.59-7.67 (m, 3 H), 7.47 ppm (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 163.2, 148.4, 147.1, 138.3, 136.7, 136.5, 133.9, 131.6, 129.8, 127.9, 127.8, 127.4, 124.2, 122.6, 121.8, 117.1 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3317 (m), 2970 (w), 1669 (vs), 1599 (w), 1523 (vs), 1488 (s), 1357 (vs), 1323 (m), 1097 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 371.9 ( $\text{M}^+ + \text{H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{O}_3$ : C, 51.64; H, 2.71; N, 11.29; found C, 51.54; H, 2.72; N, 11.31.

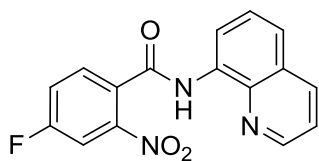
4-Cyano-2-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2l**). [CAS: 1647073-79-7]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

4-cyano-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1l**, 273 mg, 1.00 mmol). 2l was obtained as a yellow solid (196 mg, 616  $\mu\text{mol}$ , 62 %). **m.p.** 207 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.29 (s, 1 H), 8.80-8.88 (m, 1 H), 8.75 (dd,  $J=4.3, 1.5$  Hz, 1 H), 8.37 (d,  $J=1.3$  Hz, 1 H), 8.23 (dd,  $J=8.3, 1.8$  Hz, 1 H), 8.00 (dd,  $J=7.8, 1.5$  Hz, 1 H), 7.89 (d,  $J=8.0$  Hz, 1 H), 7.59-7.68 (m, 2 H), 7.49 ppm (dd,  $J=8.4, 4.1$  Hz, 1 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 162.3, 148.5, 146.6, 138.2, 136.9, 136.6, 136.3, 133.6, 129.8, 128.2, 127.9, 127.4, 123.0, 122.0, 117.4, 115.9, 115.0 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3345 (m), 3315 (m), 3084 (w), 2235 (w), 1688 (m), 1667 (s), 1522 (vs), 1482 (vs), 1425 (m), 1348 (s), 1328 (s), 1226 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 318.9 ( $\text{M}^+ + \text{H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$ : C, 64.15; H, 3.17; N, 17.60; found C, 64.24; H, 3.27; N, 17.48.

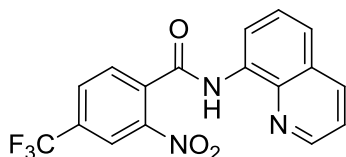
4-Fluoro-2-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2m**). [CAS: 1647073-80-0]



Using the general procedure at 70 °C, the compound was synthesized from

4-fluoro-2-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1m**, 266 mg, 1.00 mmol). **2m** was obtained as a beige solid (237 mg, 761  $\mu\text{mol}$ , 76 %). **m.p.** 161 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.23 (br. s., 1 H), 8.81-8.89 (m, 1 H), 8.73 (dd,  $J=4.3, 1.8$  Hz, 1 H), 8.18 (dd,  $J=8.3, 1.5$  Hz, 1 H), 7.73-7.79 (m, 2 H), 7.56-7.62 (m, 2 H), 7.37-7.47 ppm (m, 2 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 163.2, 162.5 (d,  $J=255.22$  Hz, 1 C), 148.3 147.6 (d,  $J=8.17$  Hz, 1 C), 138.2, 136.4, 133.9, 130.4 (d,  $J=8.17$  Hz, 1 C), 129.2 (d,  $J=3.63$  Hz, 1 C), 127.9, 127.3, 122.5, 121.8, 120.8 (d,  $J=21.80$  Hz, 1 C), 117.0, 112.5 (d,  $J=26.34$  Hz, 1 C) ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = -105.80 ppm (s, 1 F). **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3260 (w), 3098 (w), 3057 (w), 1668 (m), 1646 (m), 1531 (vs), 1425 (m), 1349 (vs), 1324 (s), 1266 (m), 1217 (m), 1126 (m), 945 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 311.9 ( $\text{M}^+\text{H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{O}_3$ : C, 61.74; H, 3.24; N, 13.50; found C, 61.37; H, 3.25; N, 13.44.

2-Nitro-*N*-(quinolin-8-yl)-4-(trifluoromethyl)benzamide (**5.4.2-2n**). [CAS: 1647073-81-1]

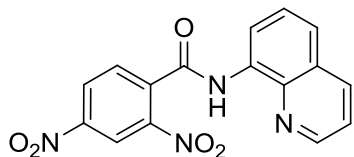


Using the general procedure, the compound was synthesized from

*N*-(quinolin-8-yl)-4-(trifluoromethyl)benzamide (**5.4.2-1n**, 316 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a yellow solid (284 mg, 786  $\mu\text{mol}$ , 79 %). **m.p.** 174 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.30 (s, 1 H), 8.83-8.89 (m, 1 H), 8.74 (dd,  $J=4.3, 1.5$  Hz, 1 H), 8.38 (d,  $J=0.5$  Hz, 1 H), 8.20 (dd,  $J=8.3, 1.8$  Hz, 1 H), 7.97-8.02 (m, 1 H), 7.89-7.94 (m, 1 H), 7.59-7.66 (m, 2 H), 7.47 ppm (dd,  $J=8.3, 4.3$  Hz, 1 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 162.8, 148.4, 146.6, 138.2, 136.5, 135.9 (d,  $J=1.47$  Hz, 1 C), 133.8, 133.1 (q,  $J=34.48$  Hz, 1 C), 130.5 (q,  $J=3.18$  Hz, 1 C), 129.6, 127.9, 127.4, 122.8, 122.1 (q,  $J=272.90$  Hz, 1 C), 121.9, 122.4 (q,  $J=3.67$  Hz, 1 C), 117.3 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = -63.01 ppm (s, 3 F). **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3177 (w), 3095 (w), 1679 (m), 1665 (s), 1523 (s), 1488 (s), 1350 (m), 1321 (vs), 1251 (m), 1133 (vs), 1091 (s), 905 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 361.9 ( $\text{M}^+\text{H}^+$ ). **Elemental**

**analysis** calcd (%) for  $C_{17}H_{10}F_3N_3O_3$ : C, 56.52; H, 2.79; N, 11.63; found C, 56.41; H, 2.86; N, 11.68.

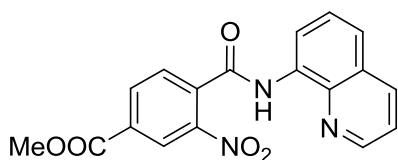
2,4-Dinitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2o**). [CAS: 1647073-82-2]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

4-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-1o**, 293 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a yellow solid (285 mg, 842  $\mu$ mol, 84 %). **m.p.** 176 °C.  **$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.30 (br. s., 1 H), 8.95 (d,  $J=2.3$  Hz, 1 H), 8.82-8.88 (m, 1 H), 8.75 (dd,  $J=4.3$ , 1.8 Hz, 1 H), 8.59 (dd,  $J=8.3$ , 2.3 Hz, 1 H), 8.23 (dd,  $J=8.3$ , 1.8 Hz, 1 H), 7.98 (d,  $J=8.3$  Hz, 1 H), 7.60-7.67 (m, 2 H), 7.50 (dd,  $J=8.3$ , 4.3 Hz, 1 H).  **$^{13}C$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 162.1, 148.5, 148.4, 146.9, 138.2, 137.7, 136.6, 133.6, 130.2, 128.3, 128.0, 127.4, 123.0, 122.0, 120.3, 117.4 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3172 (w), 3100 (w), 1676 (m), 1661 (m), 1525 (vs), 1491 (s), 1346 (vs), 1323 (s), 1251 (w), 1080 (w)  $cm^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 338.9 ( $M^+ + H^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $C_{16}H_{10}N_4O_5$ : C, 56.81; H, 2.98; N, 16.56; found C, 56.53; H, 3.10; N, 16.24.

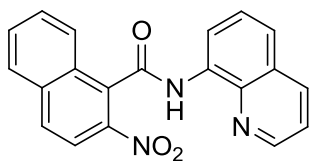
Methyl 3-nitro-4-(quinolin-8-ylcarbamoyl)benzoate (**5.4.2-2p**). [CAS: 1647073-83-3]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

methyl 4-(quinolin-8-ylcarbamoyl)benzoate (**5.4.2-1p**, 306 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a yellow solid (259 mg, 737  $\mu$ mol, 73.7 %). **m.p.** 162 °C.  **$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.23 (s, 1 H), 8.88 (dd,  $J=5.6$ , 3.4 Hz, 1 H), 8.74-8.78 (m, 2 H), 8.41 (dd,  $J=7.9$ , 1.6 Hz, 1 H), 8.21 (dd,  $J=8.4$ , 1.6 Hz, 1 H), 7.86 (d,  $J=7.8$  Hz, 1 H), 7.60-7.66 (m, 2 H), 7.48 (dd,  $J=8.3$ , 4.3 Hz, 1 H), 4.04 ppm (s, 3 H).  **$^{13}C$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 164.3, 163.4, 148.5, 146.8, 138.4, 136.5, 136.4, 134.6, 133.9, 132.8, 129.0, 128.0, 127.4, 125.9, 122.7, 121.9, 117.3, 53.1 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3218 (w), 3094 (w), 2951 (w), 1723 (m), 1672 (s), 1524 (vs), 1486 (s), 1460 (m), 1357 (m), 1346 (m), 1326 (m), 1284 (s), 1243 (s), 1233 (m), 1114 (m), 980 (w)  $cm^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 351.9 ( $M^+ + H^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $C_{18}H_{13}N_3O_5$ : C, 61.54; H, 3.73; N, 11.96; found C, 61.77; H, 3.94; N, 11.68.

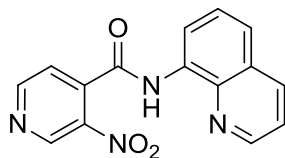
2-Nitro-*N*-(quinolin-8-yl)-1-naphthamide (**5.4.2-2q**). [CAS: 1647073-84-4]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

*N*-(quinolin-8-yl)-1-naphthamide (**5.4.2-1q**, 298 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a yellow solid (255 mg, 743  $\mu$ mol, 74 %). **m.p.** >250 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.17 (br. s., 1 H), 9.10 (dd,  $J$ =7.5, 1.0 Hz, 1 H), 8.66 (dd,  $J$ =4.3, 1.5 Hz, 1 H), 8.28 (d,  $J$ =9.0 Hz, 1 H), 8.18-8.26 (m, 2 H), 8.09 (d,  $J$ =9.0 Hz, 1 H), 8.01 (d,  $J$ =8.0 Hz, 1 H), 7.61-7.77 (m, 4 H), 7.44 (dd,  $J$ =8.3, 4.3 Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 164.1, 148.3, 142.2, 138.3, 136.4, 135.7, 134.3, 131.9, 130.7, 129.9, 129.9, 129.0, 128.3, 128.0, 127.5, 127.4, 122.5, 121.8, 119.8, 117.2 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3317 (w), 3065 (w), 1682 (m), 1516 (vs), 1482 (s), 1421 (m), 1339 (s), 1323 (s), 1225 (w), 1144 (m), 1130 (w) cm<sup>-1</sup>. **MS** (ESI):  $m/z$ : 343.9 (M<sup>+</sup>+H<sup>+</sup>). **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: C, 69.97; H, 3.82; N, 12.24; found C, 69.70; H, 3.97; N, 11.90.

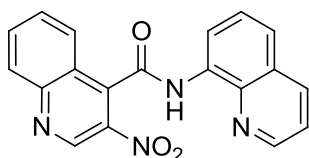
3-Nitro-*N*-(quinolin-8-yl)isonicotinamide (**5.4.2-2r**). [CAS: 1647073-85-5]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

*N*-(quinolin-8-yl)isonicotinamide (**5.4.2-1r**, 249 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a yellow solid (223 mg, 758  $\mu$ mol, 76 %). **m.p.** 208 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.25 (br. s., 1 H), 9.40 (s, 1 H), 9.02 (d,  $J$ =4.8 Hz, 1 H), 8.82-8.90 (m, 1 H), 8.77 (dd,  $J$ =4.1, 1.6 Hz, 1 H), 8.23 (dd,  $J$ =8.3, 1.8 Hz, 1 H), 7.70 (d,  $J$ =5.0 Hz, 1 H), 7.60-7.67 (m, 2 H), 7.50 ppm (dd,  $J$ =8.3, 4.3 Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 161.7, 154.9, 148.5, 146.1, 141.9, 139.5, 138.3, 136.5, 133.6, 128.0, 127.4, 123.0, 122.2, 122.0, 117.4 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3256 (m), 1670 (m), 1646 (m), 1543 (m), 1537 (m), 1491 (s), 1346 (vs), 1324 (s), 1275 (m), 1235 (m), 1198 (m), 1112 (w) cm<sup>-1</sup>. **MS** (ESI):  $m/z$ : 294.9 (M<sup>+</sup>+H<sup>+</sup>). **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: C, 61.22; H, 3.43; N, 19.04; found C, 61.26; H, 3.62; N, 18.69.

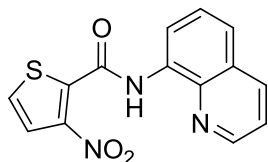
3-Nitro-*N*-(quinolin-8-yl)quinoline-4-carboxamide (**5.4.2-2s**). [CAS: 1647073-86-6]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

*N*-(quinolin-8-yl)quinoline-4-carboxamide (**5.4.2-1s**, 299 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a yellow solid (179 mg, 520  $\mu\text{mol}$ , 52 %). **m.p.** >250 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.24 (s, 1 H), 9.71 (s, 1 H), 9.04 (dd,  $J=6.8, 2.3$  Hz, 1 H), 8.68 (dd,  $J=4.3, 1.8$  Hz, 1 H), 8.31 (d,  $J=8.5$  Hz, 1 H), 8.22 (ddd,  $J=8.0, 6.2, 1.1$  Hz, 2 H), 7.99 (ddd,  $J=8.5, 7.0, 1.4$  Hz, 1 H), 7.75 (ddd,  $J=8.3, 7.1, 1.1$  Hz, 1 H), 7.65-7.72 (m, 2 H), 7.46 ppm (dd,  $J=8.3, 4.0$  Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.6, 150.3, 148.5, 144.6, 138.5, 138.2, 136.6, 136.5, 133.7, 133.6, 130.2, 129.7, 128.0, 127.4, 127.3, 123.6, 123.0, 121.9, 117.5 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3239 (w), 2921 (w), 2853 (w), 1665 (s), 1598 (w), 1526 (vs), 1487 (s), 1341 (s), 1324 (s), 1245 (w), 1230 (w), 1210 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 345.0 ( $\text{M}^+\text{+H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$ : C, 66.28; H, 3.51; N, 16.27; found C, 66.18; H, 3.47; N, 16.21.

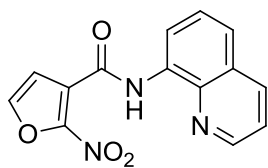
3-Nitro-*N*-(quinolin-8-yl)thiophene-2-carboxamide (**5.4.2-2t**). [CAS: 1647073-87-7]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

*N*-(quinolin-8-yl)thiophene-2-carboxamide (**5.4.2-1t**, 254 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a yellow solid (152 mg, 508  $\mu\text{mol}$ , 51 %). **m.p.** 157 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.71 (br. s., 1 H), 8.86-8.93 (m, 2 H), 8.21 (dd,  $J=8.3, 1.8$  Hz, 1 H), 7.73 (d,  $J=5.8$  Hz, 1 H), 7.58-7.66 (m, 2 H), 7.48-7.54 ppm (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 117.9, 121.9, 123.1, 125.8, 127.2, 127.8, 128.0, 134.0, 136.3, 138.9, 140.6, 143.8, 148.8, 156.9 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3250 (m), 3108 (w), 3094 (w), 1634 (m), 1547 (m), 1513 (s), 1482 (s), 1426 (s), 1372 (m), 1323 (s), 1247 (m), 1227 (m), 1217 (m), 1186 (m), 1175 (m), 1073 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 321.9 ( $\text{M}^+\text{+Na}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ : C, 56.18; H, 3.03; N, 14.04; S, 10.71; found C, 56.05; H, 3.15; N, 13.93; S, 10.61.

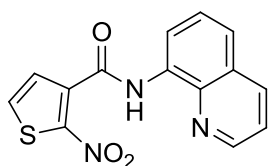
2-Nitro-*N*-(quinolin-8-yl)furan-3-carboxamide (**5.4.2-2u**). [CAS: 1647073-88-8]



Using the general procedure, the compound was synthesized from

*N*-(quinolin-8-yl)furan-3-carboxamide (**5.4.2-1u**, 238 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a yellow solid (139 mg, 491  $\mu\text{mol}$ , 49 %). **m.p.** 174 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.87 (br. s., 1 H), 8.89-8.95 (m, 2 H), 8.20 (dd,  $J=8.3$ , 1.5 Hz, 1 H), 7.57-7.65 (m, 2 H), 7.50 (dd,  $J=8.3$ , 4.3 Hz, 1 H), 7.28 ppm (d,  $J=2.0$  Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 156.5, 148.8, 143.2, 139.0, 136.2, 134.2, 128.0, 127.2, 123.1, 122.1, 121.9, 117.9, 116.8 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3296 (w), 3131 (m), 2923 (w), 2852 (w), 1653 (s), 1572 (w), 1541 (s), 1509 (vs), 1487 (vs), 1371 (s), 1341 (s), 1326 (vs), 1285 (m), 1205 (m), 1091 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 305.9 ( $\text{M}^+ + \text{Na}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ : C, 59.37; H, 3.20; N, 14.84; found C, 59.46; H, 3.45; N, 14.88.

2-Nitro-*N*-(quinolin-8-yl)thiophene-3-carboxamide (**5.4.2-2v**). [CAS: 1647073-89-9]

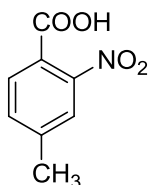


Using the general procedure, the compound was synthesized from

*N*-(quinolin-8-yl)thiophene-3-carboxamide (**5.4.2-1v**, 254 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a yellow solid (130 mg, 434  $\mu\text{mol}$ , 43 %). **m.p.** 221 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.54 (br. s., 1 H), 8.88-8.95 (m, 1 H), 8.80 (dd,  $J=4.2$ , 1.7 Hz, 1 H), 8.21 (dd,  $J=8.3$ , 1.6 Hz, 1 H), 7.56-7.67, (m, 3 H), 7.48 (dd,  $J=8.3$ , 4.3 Hz, 1 H), 7.41 ppm (d,  $J=5.5$  Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 159.8, 148.5 (2 C), 138.5, 137.2, 136.4, 133.9, 131.1, 129.1, 128.0, 127.3, 122.7, 121.8, 117.4 ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3326 (m), 3095 (m), 1659 (m), 1552 (m), 1528 (m), 1499 (m), 1489 (s), 1385 (m), 1327 (vs), 1248 (m), 1235 (m), 1099 (w), 1064 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI):  $m/z$ : 299.9 ( $\text{M}^+ + \text{H}^+$ ). **Elemental analysis** calcd (%) for  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ : C, 56.18; H, 3.03; N, 14.04; S, 10.71; found C, 56.13; H, 3.20; N, 14.03; S, 10.88.

*Removal of the directing group*

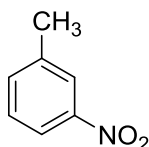
4-Methyl-2-nitrobenzoic acid [CAS: 27329-27-7]



To a solution of 4-methyl-2-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2h**, 157 mg, 0.50 mmol) in 2-methoxyethanol (12.5 mL) an aqueous 1.5 N NaOH solution (5 mL, 7.50 mmol) was added and this solution was heated for 7 min at 150 °C in the microwave. The crude mixture was diluted with water and acidified with aqueous 5 N HCl (4 mL). The solvent was removed in vacuo and the residue was taken up in diethyl ether (15 mL). The organic phase was washed with water (15 mL), the aqueous phase was re-extracted with diethyl ether (3 x 10 mL). The combined organic phases were washed with water (5 mL), extracted with aqueous 2 N NaOH (3 x 15 mL) and the combined aqueous phases washed with dichloromethane (3 x 10 mL). The aqueous phase was acidified with aqueous 5 N HCl to pH 1 and extracted with dichloromethane (4 x 15 mL). The combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub>, concentrated in vacuo and purified by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, ethyl acetate/*n*-hexane gradient). The product was obtained as a beige solid (69.0 mg, 0.38 mmol, 76 %). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.07 (br. s., 1 H), 7.84 (d, *J*=7.8 Hz, 1 H), 7.56-7.66 (m, 1 H), 7.43-7.55 (m, 1 H), 2.51 ppm (s, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 169.9, 149.6, 144.8, 132.7, 130.8, 124.2, 122.0, 21.4 ppm.

For further reactions 2-nitro-4-methylbenzoic acid was converted to its potassium salt (**5.4.2-7h**) in quantitative yield.<sup>[298]</sup>

3-Nitrotoluene (**5.4.2-8h**) [CAS: 99-08-1].



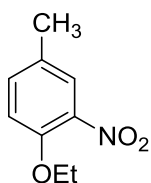
To a solution of 4-methyl-2-nitro-*N*-(quinolin-8-yl)benzamide (**5.4.2-2h**, 157 mg, 0.50 mmol) in 2-methoxyethanol (8 ml) an aqueous 2.5 N LiOH solution (2 mL, 5.00 mmol) was added and heated in a microwave for 5 min at 170 °C. The resulting solution was neutralized by addition of trifluoroacetic acid (1.60 g, 6.25 mmol, 1.04 mL). A suspension of copper(I) oxide (7.23 mg, 0.05 mmol) and 1,10 phenanthroline (18.2 mg, 0.10 mmol) in NMP (2.5 mL)



and quinoline (0.25 mL) was added. This mixture was pre-stirred at 100 °C for 10 min, then placed in the microwave and heated to 175 °C for 20 min. The resulting mixture was diluted with water (10 mL), the aqueous phase was extracted with diethyl ether (2 x 15 mL) and the combined organic phases were washed with aqueous 1 N HCl (15 mL) and sat. aqueous sodium bicarbonate (15 mL). The organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated in vacuo. The crude product was purified by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, ethyl acetate/*n*-hexane gradient). The product was obtained as a yellow liquid (34.0 mg, 0.25 mmol, 50 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.01-8.07 (m, 2 H), 7.48-7.53 (m, 1 H), 7.39-7.46 (m, 1 H), 2.48 ppm (s, 3 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 148.2, 139.7, 135.3, 129.0, 123.8, 120.6, 21.2 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>: C, 61.31; H, 5.14; N, 10.21; found C, 61.06; H, 5.21; N, 10.38.

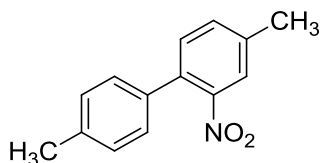
#### *Exemplary couplings*

1-Ethoxy-4-methyl-2-nitrobenzene<sup>[299]</sup> (**5.4.2-10h**) [CAS: 85653-54-9].



A reaction vessel was charged with potassium 4-methyl-2-nitrobenzoate (219 mg, 1.00 mmol), silver carbonate (69.6 mg, 0.25 mmol), copper(II) acetate (183 mg, 1.00 mmol) and tetraethoxysilane (250 mg, 1.20 mmol, 266 μL). DMF (5 mL) was added via syringe and the reaction vessel was purged with oxygen. This mixture was stirred at 145 °C for 18h at ambient oxygen pressure. The resulting mixture was diluted with diethyl ether (20 mL) and washed with sat. aqueous sodium bicarbonate (20 mL). The aqueous layer was extracted with diethyl ether (3 x 20 mL), the combined organic phases were washed with water (20 mL), aqueous 5 N HCl (20 mL) and brine (20 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated in vacuo. The crude product was purified by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, ethyl acetate/*n*-hexane gradient). The product was obtained as an orange oil (75.0 mg, 0.41 mmol, 41 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.57-7.66 (m, 1 H), 7.28-7.33 (m, 1 H), 6.96 (d, *J*=8.5 Hz, 1 H), 4.14 (q, *J*=7.0 Hz, 2 H), 2.33 (s, 3 H), 1.45 ppm (t, *J*=6.9 Hz, 3 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 150.1, 139.7, 134.5, 130.0, 125.5, 114.6, 65.4, 20.1, 14.5 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>: C, 59.66; H, 6.12; N, 7.73; found C, 59.69; H, 6.16; N, 7.28.

4,4'-Dimethyl-2-nitro-1,1'-biphenyl<sup>[298]</sup> (**5.4.2-9h**) [CAS: 53356-70-0].



An oven-dried 10 mL microwave vial was charged with potassium 4-methyl-2-nitrobenzoate (**5.4.2-7h**, 263 mg, 1.20 mmol), copper(I) iodide (5.83 mg, 0.03 mmol), palladium(II) acetylacetonate (3.05 mg, 0.01 mmol) and 1,10-phenanthroline (9.10 mg, 0.05 mmol). A solution of 4-bromotoluene (175 mg, 1.00 mmol, 126  $\mu$ L) in NMP (0.5 mL) and quinoline (0.5 mL) was added. This solution was pre-stirred at 50 °C for 10 min and then placed in the microwave for 5 min at 190 °C. The reaction mixture was diluted with aqueous 1 N HCl (10 mL) and extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL). The combined organic layers were washed with water (15 ml) and brine (15 ml), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated in vacuo. The crude product was purified by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, ethyl acetate/*n*-hexane gradient). The product was obtained as an orange oil (226 mg, 0.99 mmol, 99 %). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.65 (d, *J*=0.5 Hz, 1 H), 7.39-7.43 (m, 1 H), 7.31-7.34 (m, 1 H), 7.19-7.26 (m, 4 H), 2.47 (s, 3 H), 2.41 ppm (s, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149.2, 138.3, 137.9, 134.4, 133.4, 132.9, 131.7, 129.4 (2 C), 127.7 (2 C), 124.3, 21.2, 20.8 ppm. **Elemental analysis** calcd (%) for C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>: C, 73.99; H, 5.77; N, 6.16; found C, 73.90; H, 5.74; N, 6.25.

## 7.4 Decarboxylierende Allylierung

1,4-Dioxane was dried over 4 Å molecular sieves for 48 h followed by fractional distillation over sodium. All other solvents were purified according to standard procedures. Commercially available starting materials were used without further purification. The remaining starting materials were synthesized as described below.

### 7.4.1 Synthesis of starting esters

#### *Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Zimtalkohole*

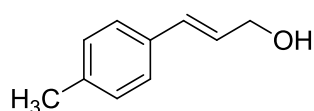
Zu einer Lösung des entsprechenden Benzaldehyds (88.0 mmol) in Pyridin (20 mL) wurde unter Rühren Malonsäure (8.41 g, 80.0 mmol) und Piperidin (0.20 mL, 2.00 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 1 h bei RT gerührt, 5 h bei 80 °C gerührt, auf RT abgekühlt und bei 0 °C in verdünnte Salzsäurelösung (3.0 M, 500 mL) gegeben. Die Mischung wurde mit EtOAc

extrahiert (3x100 mL) und die organische Phase anschließend mit wässriger NaOH-Lösung (2.0 M, 3x40 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc gewaschen (3x20 mL), mit konz. HCl-Lösung angesäuert und mit EtOAc extrahiert (3x50 mL). Die organische Phase wurde mit konz. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Die Identität und Reinheit der literaturbekannten Produkte wurde NMR-Spektroskopisch bestätigt, die Zimtsäuren wurden direkt weiter umgesetzt.

Die jeweilige Zimtsäure (1.00 eq.) wurde in getrocknetem MeCN (8.30 mL/mmol) suspendiert, mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.20 eq.) und MeI (1.20 eq.) versetzt und 48 h bei RT gerührt. Anschließend wurde langsam unter Rühren eine wässrige Lösung von HCl (1.0 N, 100 mL) zugegeben und die Mischung mit *n*-Hexan/EtOAc (3:1, 3x50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung (je 50 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die rohen Produkte durch Kugelrohrdestillation und anschließende Kristallisation gereinigt (*n*-Hexan/EtOAc). Die Identität und Reinheit der literaturbekannten Produkte wurde NMR-Spektroskopisch bestätigt und die Ester direkt weiter umgesetzt.

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde der jeweilige Methylester (1.00 eq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4.50 mL/mmol) gelöst. Bei -78 °C wurde eine Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol (1.20 M, 2.50 eq.) in einem Zeitraum von 30 min unter Rühren zugetropft. Die Lösung wurde innerhalb 1 h auf 0 °C erwärmt und anschließend bei -50 °C tropfenweise mit MeOH (10 mL) versetzt. Die Lösung wurde auf RT erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Zu dem entstandenen gelartigen Feststoff wurde eine gesättigte wässrige Lösung von Kaliumnatriumtartrat (3 mL/mmol) gegeben und das Gemisch 18 h kräftig gerührt. Die klare Lösung wurde anschließend mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x 50 mL) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit gesättigten wässrigen Lösungen von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3x 50 mL) und NaCl (50 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die rohen Produkte wurden durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

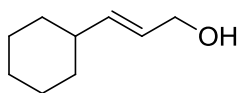
Synthese von 3-(4-methylphenyl)prop-2-en-1-ol (**6-4**) [CAS: 122058-30-4]



Kommerziell erhältliche 4-Methylzimtsäure (4.92 g, 30.0 mmol) wurde nach der allgemeinen Vorschrift methyliert und reduziert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (3.10 g, 20.9 mmol, 90% über 2 Stufen). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.30 (d, *J*=8.3 Hz, 2 H), 7.15 (d, *J*=8.0 Hz, 2 H), 6.59 (d, *J*=15.8 Hz, 1 H), 6.33 (dt, *J*=15.9, 5.9 Hz, 1

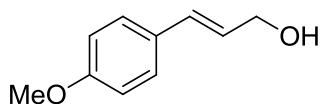
H), 4.28 - 4.35 (m, 2 H), 2.36 (s, 3 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 137.5, 133.8, 131.0, 129.2, 127.4, 126.3, 63.69, 21.13$ .

Synthese von 3-Cyclohexyl-2-propen-1-ol (**6-5**) [CAS: 114096-03-6]



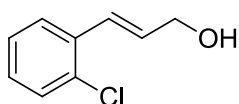
Nach der generellen Vorschrift wurde Cyclohexancarbaldehyd (11.0 mL, 10.2 g, 88.0 mmol) umgesetzt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (4.00 g, 28.5 mmol, 73% über 3 Stufen).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.49 - 5.67$  (m, 2 H), 3.99 - 4.10 (m, 2 H), 1.87 - 2.03 (m, 2 H), 1.58 - 1.76 (m, 5 H), 0.97 - 1.33 (m, 5 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 138.9, 126.3, 63.6, 40.2, 32.7, 26.0, 25.9$ .

Synthese von 3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-ol (**6-6**) [CAS: 53484-50-7]



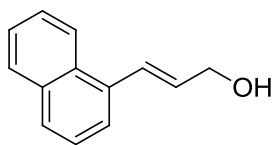
Nach der generellen Vorschrift wurde *p*-Anisaldehyd (10.7 mL, 12.0 g, 88.0 mmol) umgesetzt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (4.70 g, 28.6 mmol, 54% über 3 Stufen).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.30 - 7.37$  (m, 2 H), 6.83 - 6.90 (m, 2 H), 6.56 (d,  $J=15.8$  Hz, 1 H), 6.24 (dt,  $J=15.9, 5.8$  Hz, 1 H), 4.26 - 4.33 (m, 2 H), 3.82 (s, 3 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 159.2, 130.9, 129.3, 127.6, 126.2, 113.9, 63.9, 55.2$ .

Synthese von 3-(2-chlorphenyl)prop-2-en-1-ol (**6-7**) [CAS: 148775-24-0]



Nach der generellen Vorschrift wurde 2-Chlorbenzaldehyd (12.5 g, 88.0 mmol) umgesetzt. Das Produkt wurde als gelbliche Flüssigkeit erhalten (2.40 g, 14.2 mmol, 28% über 3 Stufen).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.52$  (dd,  $J=7.4, 1.6$  Hz, 1 H), 7.35 (dd,  $J=7.5, 1.5$  Hz, 1 H), 7.14 - 7.25 (m, 2 H), 7.01 (d,  $J=16.1$  Hz, 1 H), 6.34 (dt,  $J=15.9, 5.6$  Hz, 1 H), 4.36 (t,  $J=5.5$  Hz, 2 H), 2.32 (br. s., 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 134.7, 133.0, 131.4, 129.6, 128.6, 126.9, 126.8, 126.8, 63.4$ .

Synthese von 3-(1-naphthalenyl)prop-2-en-1-ol (**6-8**) [CAS: 98978-44-0]

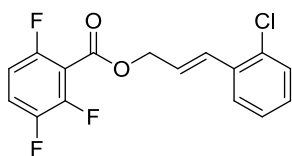


Nach der generellen Vorschrift wurde 1-Naphtaldehyd (14.5 g, 88.0 mmol) umgesetzt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit ca. 10% *Z*-Produkt erhalten (5.10 g, 27.7 mmol, 47 % über 3 Stufen). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.12 - 8.18 (m, 1 H), 7.86 - 7.91 (m, 1 H), 7.81 (d, *J*=8.3 Hz, 1 H), 7.61 (d, *J*=7.0 Hz, 1 H), 7.50 - 7.56 (m, 2 H), 7.43 - 7.49 (m, 1 H), 7.40 (d, *J*=15.8 Hz, 1 H), 6.41 (dt, *J*=15.6, 5.6 Hz, 1 H), 4.44 (br. s., 2 H), 2.29 (br. s., 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 134.3, 133.5, 131.7, 131.0, 128.4, 127.9, 126.0, 125.7, 125.5, 123.8, 123.6, 63.7. CHN Anal. Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O: C, 84.75; H, 6.57. Found C, 84.86; H, 6.63.

*General procedure for the synthesis of cinnamyl esters*

4-Dimethylaminopyridine (185 mg, 1.50 mmol), the corresponding carboxylic acid (15.8 mmol) and the cinnamyl alcohol (15.0 mmol) were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). At 0 °C a solution of *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide (3.44 g, 16.5 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) was slowly added. The mixture was stirred at room temperature for 16 h, diluted with *n*-hexane (200 mL), filtered and concentrated in vacuo. The residue was dissolved in EtOAc (50 mL), washed with a saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (30 mL), brine (20 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O/*n*-pentane gradient).

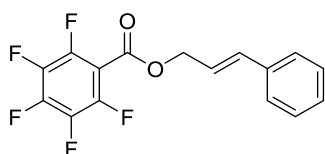
Synthesis of (*E*)-3-(2-chlorophenyl)allyl 2,3,6-trifluorobenzoate (**6-1j**). [CAS: 1667744-46-8]



Following the general procedure, 2,3,6-trifluorobenzoic acid (1.12 g, 6.30 mmol) was reacted with *o*-chlorocinnamyl alcohol (**6-7**, 985 mg, 6.00 mmol). The product was obtained as a colorless liquid (1.54 g, 4.72 mmol, 79 %). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.55 (dd, *J*=7.3, 2.3 Hz, 1 H), 7.34 - 7.38 (m, 1 H), 7.14 - 7.31 (m, 4 H), 6.92 (tdd, *J*=9.0, 9.0, 3.5, 2.3 Hz, 1 H), 6.37 (dt, *J*=15.9, 6.2 Hz, 1 H), 5.08 (dd, *J*=6.1, 1.4 Hz, 2 H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 160.0 - 160.3 (m), 156.0 (dm, *J*=253.82 Hz), 148.6 (ddd, *J*=259.69, 15.40,

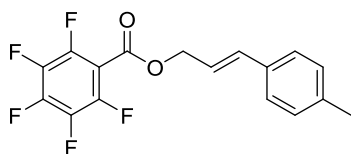
6.60 Hz), 147.0 (ddd,  $J=246.49, 12.47, 3.67$  Hz), 134.1, 133.2, 130.7, 129.7, 129.1, 126.9, 126.8, 124.8, 119.5 - 120.0 (m), 112.3 (dd,  $J=19.81, 14.67$  Hz), 111.3 - 111.8 (m), 66.3 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -115.13$  (d,  $J=15.0$  Hz, 1 F),  $-133.36 - -132.98$  (m, 1 F),  $-141.06 - -140.61$  (m, 1 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu = 1733, 1636, 1492, 1441, 1276, 1239, 1176, 1125, 1025, 963, 814, 748, 696$   $\text{cm}^{-1}$ . **GC-MS** (EI):  $m/z$  (%) = 326 [ $\text{M}^+$ ] (1), 297 (4), 284 (2), 167 (8), 159 (20), 153 (35), 152 (11), 151 (100), 116 (8), 115 (18). **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ClF}_3\text{O}_2$ : C, 58.82; H, 3.09. Found C, 58.82; H, 3.01.

Synthesis of cinnamyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**6-1k**). [CAS: 1667744-47-9]



Following the general procedure, 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoic acid (3.21 g, 15.0 mmol) was reacted with cinnamyl alcohol (4.03 g, 30.0 mmol). After recrystallization (EtOAc/*n*-hexane) the product was obtained as a colorless solid (3.80 g, 11.6 mmol, 77 %). **m.p.** 97.8 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.41 - 7.46$  (m, 2 H), 7.28 - 7.39 (m, 3 H), 6.78 (d,  $J=16.1$  Hz, 1 H), 6.37 (dt,  $J=15.8, 6.5$  Hz, 1 H), 5.05 (dd,  $J=6.5, 1.3$  Hz, 2 H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.8$  (m), 145.4 (dm,  $J=258.23$  Hz), 143.1 (dm,  $J=259.69$  Hz), 137.8 (dm,  $J=253.09$  Hz), 135.8, 135.5, 128.6 (2 C), 128.4, 126.7 (2 C), 121.5, 108.1 (td,  $J=15.77, 3.67$  Hz), 67.2 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -138.21 - -137.78$  (m, 2 F),  $-148.68 - -148.30$  (m, 1 F),  $-160.51 - -160.09$  (m, 2 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu = 3071, 2970, 2948, 1720, 1653, 1525, 1495, 1451, 1420, 1322, 1240, 1220, 1002, 978, 943$   $\text{cm}^{-1}$ . **GC-MS** (EI):  $m/z$  (%) = 328 [ $\text{M}^+$ ] (21), 195 (89), 167 (39), 133 (97), 117 (80), 116 (34), 115 (100), 105 (70). **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{F}_5\text{O}_2$ : C, 58.55; H, 2.76. Found C, 58.61; H, 2.88.

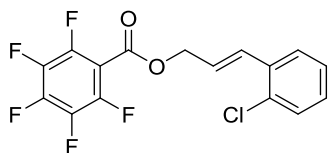
Synthesis of (E)-3-(*p*-tolyl)allyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**6-1l**). [CAS: 1667744-48-0]



Following the general procedure, 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoic acid (1.35 g, 6.30 mmol) was reacted with *p*-methylcinnamyl alcohol (**6-4**, 805 mg, 6.00 mmol). After recrystallization (EtOAc/*n*-hexane) the product was obtained as a colorless solid (1.53 g, 4.47 mmol, 75 %). **m.p.** 87.6 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.33$  (d,  $J=8.0$  Hz, 2 H), 7.16 (d,  $J=8.0$  Hz, 2

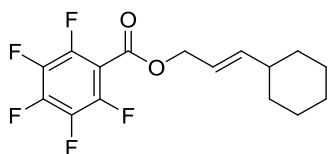
H), 6.75 (d,  $J=15.8$  Hz, 1 H), 6.31 (dt,  $J=15.8, 6.7$  Hz, 1 H), 5.03 (dd,  $J=6.5, 1.0$  Hz, 2 H), 2.36 (s, 3 H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.9$  (m), 145.7 (dm,  $J=258.23$  Hz), 142.7 (dm,  $J=259.70$  Hz), 138.4, 137.4 (dm,  $J=258.96$  Hz), 135.7, 133.0, 129.3, 126.6, 120.4, 108.1 - 108.4 (m), 67.4, 21.2 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -138.19$  -  $-137.88$  (m, 2 F),  $-148.67$  -  $-148.36$  (m, 1 F),  $-160.50$  -  $-160.17$  (m, 2 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu = 3031, 2928, 1720, 1652, 1526, 1497, 1321, 1239, 1222, 1004, 945, 793, 771$   $\text{cm}^{-1}$ . **GC-MS** (EI):  $m/z$  (%) = 342 [ $\text{M}^+$ ] (78), 195 (79), 147 (100), 131 (92), 119 (83), 115 (58), 91 (56). **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{F}_5\text{O}_2$ : C, 59.66; H, 3.24. Found C, 59.63; H, 3.34.

Synthesis of (E)-3-(2-chlorophenyl)allyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**6-1m**). [CAS: 1667744-49-1]



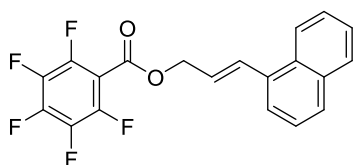
Following the general procedure, 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoic acid (1.35 g, 6.30 mmol) was reacted with *o*-chlorocinnamyl alcohol (**6-7**, 985 mg, 6.00 mmol). After recrystallization ( $\text{EtOAc}/n$ -hexane) the product was obtained as a colorless solid (1.55 g, 4.27 mmol, 71 %). **m.p.** 64.7 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.53$  - 7.59 (m, 1 H), 7.35 - 7.41 (m, 1 H), 7.21 - 7.29 (m, 2 H), 7.17 (d,  $J=16.1$  Hz, 1 H), 6.35 (dt,  $J=15.9, 6.4$  Hz, 1 H), 5.08 (dd,  $J=6.3, 1.3$  Hz, 2 H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.8$  (m), 145.4 (dm,  $J=258.96$  Hz), 143.3 (dm,  $J=258.96$  Hz), 137.8 (dm,  $J=255.29$  Hz), 134.0, 133.4, 131.3, 129.8, 129.3, 127.0, 126.9, 124.4, 107.6 - 108.4 (m), 66.9 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -138.10$  -  $-137.69$  (m, 2 F),  $-148.36$  -  $-148.09$  (m, 1 F),  $-160.44$  -  $-160.11$  (m, 2 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu = 2915, 2873, 1727, 1649, 1527, 1491, 1381, 1321, 1226, 1114, 1042, 1002, 979, 940, 751, 707$   $\text{cm}^{-1}$ . **GC-MS** (EI):  $m/z$  (%) = 362 [ $\text{M}^+$ ] (1), 195.0 (100), 167.0 (62), 139.1 (21), 117.0 (16), 116.2 (15), 115.2 (42), 103.2 (17). **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{ClF}_5\text{O}_2$ : C, 52.99; H, 2.22. Found C, 52.98; H, 2.34.

Synthesis of (E)-3-cyclohexylallyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**6-1n**). [CAS: 1667744-50-4]



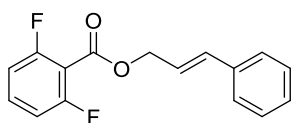
Following the general procedure, 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoic acid (1.35 g, 6.30 mmol) was reacted with 3-cyclohexylprop-2-en-1-ol (**6-5**, 805 mg, 6.00 mmol). The product was obtained as a colorless liquid (1.39 g, 4.16 mmol, 69 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.84 (dd,  $J=15.6, 6.5$  Hz, 1 H), 5.54 - 5.65 (m, 1 H), 4.82 (d,  $J=6.5$  Hz, 2 H), 1.95 - 2.08 (m, 1 H), 1.62 - 1.80 (m, 5 H), 1.02 - 1.36 (m, 5 H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 158.8 (m), 145.1 (dm,  $J=257.49$  Hz), 143.8, 142.9 (dm,  $J=258.96$  Hz), 137.9 (dm,  $J=253.09$  Hz), 120.0, 108.1 - 108.9 (m), 67.7, 40.3, 32.4 (2 C), 26.0, 25.9 (2 C) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -138.49 - -138.17 (m, 2 F), -149.10 - -148.88 (m, 1 F), -160.69 - -160.36 (m, 2 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu$  = 2927, 2854, 1739, 1652, 1523, 1496, 1450, 1326, 1216, 996, 971, 943, 752  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS-EI** (TOF)  $m/z$ : [ $\text{M}^+$ ] Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_5\text{O}_2$ : 334.0992. Found 334.0976. **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_5\text{O}_2$ : C, 57.59; H, 4.52. Found C, 57.46; H, 4.56.

Synthesis of (E)-3-(1-naphthyl)allyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**6-10**). [CAS: 1667744-51-5]

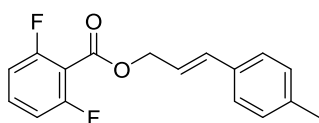


Following the general procedure, 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoic acid (1.80 g, 8.40 mmol) was reacted with 3-(1-naphthyl)prop-2-en-1-ol (**6-8**, 1.31 g, 8.00 mmol). After recrystallization (EtOAc/n-hexane) the product was obtained as a colorless solid (830 mg, 2.19 mmol, 27 %). m.p. 124.9 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.11 (d,  $J=8.0$  Hz, 1 H), 7.80 - 7.91 (m, 2 H), 7.64 (d,  $J=7.0$  Hz, 1 H), 7.45 - 7.60 (m, 4 H), 6.40 (dt,  $J=15.6, 6.4$  Hz, 1 H), 5.17 (dd,  $J=6.4, 1.4$  Hz, 2 H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 158.8 (m), 145.9 (dm,  $J=257.49$  Hz), 143.0 (dm,  $J=259.69$  Hz), 137.8 (dm,  $J=251.62$  Hz), 133.6, 133.5, 132.8, 131.1, 128.7, 128.6, 126.3, 125.9, 125.5, 124.7, 124.2, 123.5, 107.9 - 108.4 (m), 67.3 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -138.11 - -137.82 (m, 1 F), -148.44 - -148.17 (m, 1 F), -160.38 - -160.00 (m, 1 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu$  = 3063, 2934, 1720, 1649, 1489, 1323, 1211, 1002, 958, 779  $\text{cm}^{-1}$ . **GC-MS** (EI):  $m/z$  (%) = 378 [ $\text{M}^+$ ] (63), 195 (42), 167 (56), 166 (59), 165 (100), 153 (14), 152 (19). **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{F}_5\text{O}_2$ : C, 63.50; H, 2.93. Found C, 63.48; H, 3.10.

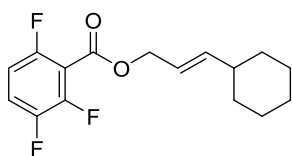


Synthesis of cinnamyl 2,6-difluorobenzoate (**6-1p**). [CAS: 1667744-52-6]

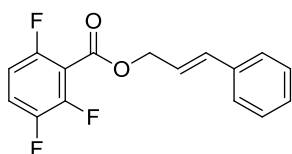
Following the general procedure, 2,6-difluorobenzoic acid (2.55 g, 15.8 mmol) was reacted with cinnamyl alcohol (2.05 g, 15.0 mmol). The product was obtained as a colorless liquid (3.90 g, 14.2 mmol, 95 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.26 - 7.46 (m, 6 H), 6.93 - 7.00 (m, 2 H), 6.78 (d,  $J=15.8$  Hz, 1 H), 6.40 (dt,  $J=15.8, 6.4$  Hz, 1 H), 5.04 (dd,  $J=6.4, 1.4$  Hz, 2 H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.2 - 161.3 (m), 160.6 (dd,  $J=256.76, 6.60$  Hz), 136.0, 134.7, 132.7 (t,  $J=11.00$  Hz), 128.5 (2 C), 128.1, 126.6 (2 C), 122.3, 111.8 - 112.2 (m, 2 C), 111.0 (t,  $J=17.97$  Hz), 66.3 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -110.11 (s, 2 F) ppm. IR (neat)  $\nu$  = 3028, 1730, 1624, 1468, 1285, 1259, 1234, 1107, 1012, 966, 795, 743, 691  $\text{cm}^{-1}$ . GC-MS (EI):  $m/z$  (%) = 274 [ $\text{M}^+$ ] (3), 245 (10), 141 (100), 133 (33), 117 (23), 115 (32), 113 (13), 63 (19). CHN Anal. Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}_2$ : C, 70.07; H, 4.41. Found C, 70.06; H, 4.52.

Synthesis of (E)-3-(p-tolyl)allyl 2,6-difluorobenzoate (**6-1q**). [CAS: 1667744-53-7]

Following the general procedure, 2,6-difluorobenzoic acid (1.03 g, 6.30 mmol) was reacted with 3-(*p*-tolyl)prop-2-en-1-ol (**6-4**, 889 mg, 6.00 mmol). The product was obtained as a colorless liquid (1.72 g, 5.96 mmol, 99 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.42 (tt,  $J=8.5, 6.2$  Hz, 1 H), 7.34 (d,  $J=8.0$  Hz, 2 H), 7.16 (d,  $J=7.8$  Hz, 2 H), 6.93 - 7.01 (m, 2 H), 6.75 (d,  $J=15.8$  Hz, 1 H), 6.35 (dt,  $J=15.8, 6.5$  Hz, 1 H), 5.03 (dd,  $J=6.5, 1.3$  Hz, 2 H), 2.36 (s, 3 H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.3 - 161.4 (m), 160.7 (dd,  $J=256.76, 5.87$  Hz), 138.0, 134.8, 133.3, 132.7 (t,  $J=10.27$  Hz), 129.3, 126.6, 121.2, 111.8 - 112.2 (m), 111.1 (t,  $J=18.34$  Hz) 66.5, 21.2 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -110.15 (s, 2 F) ppm. IR (neat)  $\nu$  = 3025, 1730, 1624, 1469, 1285, 1259, 1235, 1107, 1057, 1012, 968, 792, 767  $\text{cm}^{-1}$ . GC-MS (EI):  $m/z$  (%) = 288 [ $\text{M}^+$ ] (8), 147 (60), 141 (100), 131 (30), 115 (27), 113 (16), 91 (21), 63 (20). CHN Anal. Calcd. for  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{O}_2$ : C, 70.83; H, 4.89. Found C, 70.77; H, 5.04.

Synthesis of 3-cyclohexylallyl 2,3,6-trifluorobenzoate (**6-1r**). [CAS: 1667744-56-0]

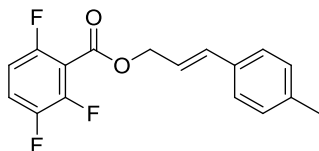
Following the general procedure, 2,3,6-trifluorobenzoic acid (1.12 g, 6.30 mmol) was reacted with 3-cyclohexylprop-2-en-1-ol (**6-5**, 985 mg, 6.00 mmol). The product was obtained as a colorless liquid (1.65 g, 5.53 mmol, 92 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.25 (qd,  $J=9.0, 4.8$  Hz, 1 H), 6.90 (tdd,  $J=9.0, 9.0, 3.5, 2.3$  Hz, 1 H), 5.83 (dd,  $J=15.4, 6.7$  Hz, 1 H), 5.61 (dtd,  $J=15.6, 6.5, 6.5, 1.3$  Hz, 1 H), 4.81 (d,  $J=6.5$  Hz, 2 H), 2.01 (dtd,  $J=10.8, 7.3, 7.3, 3.3$  Hz, 1 H), 1.69 - 1.78 (m, 4 H), 1.60 - 1.69 (m, 1 H), 1.02 - 1.35 (m, 5 H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 160.3 (m), 155.1 (dm,  $J=252.36$  Hz), 148.5 (ddd,  $J=258.96, 15.41, 7.34$  Hz), 147.0 (ddd,  $J=247.22, 13.20, 4.40$  Hz), 143.2, 120.3, 119.4 (ddd,  $J=19.07, 10.27, 1.47$  Hz), 112.8 (dd,  $J=20.54, 14.67$  Hz), 111.5 (ddd,  $J=24.21, 5.87, 4.40$  Hz), 67.2, 40.3, 32.4, 26.0, 25.9 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -115.67 (d,  $J=15.0$  Hz, 1 F), -133.68 - -133.29 (m, 1 F), -141.24 - -140.97 (m, 1 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu$  = 2926, 2853, 1734, 1493, 1450, 1278, 1239, 1178, 1126, 1025, 967, 955, 814 cm<sup>-1</sup>. **GC-MS** (EI):  $m/z$  (%) = 159 [ $\alpha$ -cleavage] (100), 122 (65), 107 (39), 93 (30), 81 (72), 79 (54), 67 (30). **CHN** Anal. Calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 64.42; H, 5.74. Found C, 64.36; H, 5.79.

Synthesis of cinnamyl 2,3,6-trifluorobenzoate (**6-1s**). [CAS: 1667744-54-8]

Following the general procedure, 2,3,6-trifluorobenzoic acid (1.12 g, 6.30 mmol) was reacted with cinnamyl alcohol (822 mg, 6.00 mmol). The product was obtained as a colorless liquid (1.45 g, 4.96 mmol, 83 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.42 - 7.47 (m, 2 H), 7.33 - 7.39 (m, 2 H), 7.22 - 7.32 (m, 2 H), 6.92 (tdd,  $J=9.0, 9.0, 3.5, 2.3$  Hz, 1 H), 6.79 (d,  $J=15.8$  Hz, 1 H), 6.40 (dt,  $J=15.9, 6.5$  Hz, 1 H), 5.06 (dd,  $J=6.5, 1.3$  Hz, 2 H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 160.3 (d,  $J=2.20$  Hz), 155.6 (dm,  $J=253.09$  Hz), 148.6 (ddd,  $J=258.96, 15.41, 6.60$  Hz), 147.0 (ddd,  $J=246.49, 12.47, 3.67$  Hz), 135.9, 135.0, 128.6, 128.2, 126.6, 121.9, 119.6 (ddd,  $J=19.44, 10.27, 1.83$  Hz), 112.5 (dd,  $J=20.54, 14.67$  Hz), 111.7 (dd,  $J=5.87, 4.40$  Hz), 111.5 (dd,  $J=5.87, 4.40$  Hz), 66.7 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -115.28 (d,  $J=15.0$  Hz, 1 F), -133.33 - -133.10 (m, 1 F), -141.05 - -140.70 (m, 1 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu$  = 1732, 1636, 1491, 1450, 1376, 1275, 1239, 1176, 1126, 1025, 948, 814, 736, 691

$\text{cm}^{-1}$ . **GC-MS** (EI):  $m/z$  (%) = 292 [ $M^+$ ] (2), 263 (3), 250 (3), 231 (7), 159 (9), 133 (12), 118 (11), 117 (100), 116 (10), 115 (16), 105 (8). **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_2$ : C, 65.76; H, 3.79. Found C, 65.77; H, 3.76.

Synthesis of (E)-3-(p-tolyl)allyl 2,3,6-trifluorobenzoate (**6-1t**). [CAS: 1667744-55-9]



Following the general procedure, 2,3,6-trifluorobenzoic acid (1.12 g, 6.30 mmol) was reacted with (E)-3-(p-tolyl)prop-2-en-1-ol (**6-4**, 889 mg, 6.00 mmol). The product was obtained as a colorless solid (1.30 g, 4.24 mmol, 71 %). **M.p.** 49.6 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.33 (d,  $J=8.0$  Hz, 2 H), 7.23 - 7.31 (m, 1 H), 7.16 (d,  $J=8.0$  Hz, 2 H), 6.89 - 6.96 (m, 1 H), 6.75 (d,  $J=15.8$  Hz, 1 H), 6.34 (dt,  $J=15.8, 6.5$  Hz, 1 H), 5.04 (dd,  $J=6.5, 1.0$  Hz, 2 H), 2.36 (s, 3 H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 160.3, 155.8 (dm,  $J=253.82$  Hz), 148.6 (dm,  $J=258.96$  Hz), 147.0 (dm,  $J=247.22$  Hz), 138.2, 135.2, 133.2, 129.3, 126.6, 120.9, 119.4 - 119.8 (m), 112.6 (dd,  $J=19.81, 14.67$  Hz), 111.4 - 111.9 (m), 66.9, 21.2 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -115.34 (d,  $J=15.0$  Hz, 1 F), -133.43 - -132.89 (m, 1 F), -141.12 - -140.74 (m, 1 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu$  = 3092, 3058, 1719, 1634, 1490, 1453, 1380, 1275, 1228, 1184, 1132, 1025, 959, 820, 789, 734, 703  $\text{cm}^{-1}$ . **GC-MS** (EI):  $m/z$  (%) = 306 [ $M^+$ ] (35), 277 (5), 264 (4), 159 (100), 147 (96), 131 (85), 119 (59), 115 (45), 91 (42). **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_2$ : C, 66.67; H, 4.28. Found C, 66.68; H, 4.35.

## 7.4.2 Synthesis of allyl- and cinnamyl benzenes

### *Nickel-catalyzed decarboxylative allylation of allyl pentafluorobenzoate*

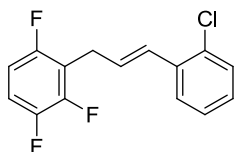
A crimp-cap reaction vessel was charged with nickel(II) chloride (13.0 mg, 0.10 mmol), BINAP (76.2 mg, 0.12 mmol) and zinc powder (65.4 mg, 1.00 mmol). Under an inert atmosphere, the degassed NMP (2 mL) and the allyl pentafluorobenzoate (**6-1a**, 252 mg, 1.00 mmol, 183  $\mu\text{L}$ ) were added via syringe. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 16 h and then cooled to room temperature. The slight pressure buildup caused by the partially dissolved  $\text{CO}_2$  was carefully released by piercing the septum with a syringe needle before uncapping. Pentane (20 mL) was added and the mixture was washed with water ( $2 \times 20$  mL) and brine (20 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated (40 °C). The crude product

was further purified by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane), yielding the allyl benzene as colourless liquid (171 mg, 0.82 mmol, 82%).

*General procedure for the palladium-catalyzed decarboxylative allylation*

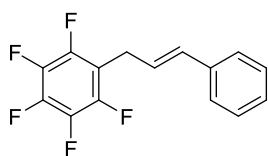
A 20 mL vessel was charged with Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (22.9 mg, 0.025 mmol) and tri-*p*-tolylphosphine (7.76 mg, 0.025 mmol) and the vessel was brought under an atmosphere of dry nitrogen. 1,4-dioxane (4 mL) and allyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**6-1a**, 252 mg, 1.00 mmol) were added via syringe and the mixture was stirred at 110 °C for 24 h. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with *n*-pentane (20 mL), washed with aqueous 1 N NaOH (3 x 20 mL), water (20 mL) and brine (20 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and filtered. The solvent was removed at ambient pressure and the products were isolated from the residue by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O /*n*-pentane gradient).

Synthesis of (E)-1-(3-(2-chlorophenyl)allyl)-2,3,6-trifluorobenzene (**6-2j**). [CAS: 1667744-61-7]



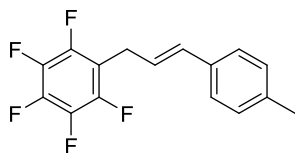
Following the general procedure, the product was synthesized from (E)-3-(2-chlorophenyl)allyl 2,3,6-trifluorobenzoate (**6-1j**, 327 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a colorless liquid (269 mg, 952 μmol, 95 %). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.49 (dd, *J*=7.5, 2.0 Hz, 1 H), 7.32 - 7.37 (m, 1 H), 7.13 - 7.23 (m, 2 H), 7.04 (qd, *J*=9.2, 5.0 Hz, 1 H), 6.91 (d, *J*=15.8 Hz, 1 H), 6.85 (tdd, *J*=8.8, 8.8, 3.6, 2.3 Hz, 1 H), 6.27 (dt, *J*=15.6, 6.8 Hz, 1 H), 3.67 (dd, *J*=6.8, 1.5 Hz, 2 H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.5 (ddd, *J*=243.41, 6.36, 2.72 Hz), 148.9 (ddd, *J*=248.86, 14.53, 9.08 Hz), 147.2 (ddd, *J*=244.32, 13.63, 3.63 Hz), 135.1 132.8, 129.6, 128.4, 128.2, 128.1, 126.7 (2 C), 117.0 - 117.7 (m), 114.5 - 115.0 (m), 110.2 - 110.7 (m), 26.1 - 26.4 (m) ppm. <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -120.76 - -120.50 (m, 1 F), -138.57 - -138.35 (m, 1 F), -142.59 - -142.38 (m, 1 F) ppm. IR (neat) ν = 1638, 1492, 1440, 1305, 1241, 1215, 1070, 1033, 961, 805, 745, 699 cm<sup>-1</sup>. GC-MS (EI): *m/z* (%) = 284 [M<sup>+</sup>] (15), 282 (38) [M<sup>+</sup>], 248 (16), 247 (100), 115 (14), 91 (11). CHN Anal. Calcd. for C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>ClF<sub>3</sub>: C, 63.73; H, 3.57. Found C, 63.71; H, 3.51.

Synthesis of 1-cinnamyl-2,3,4,5,6-pentafluorobenzene (**6-2k**) [CAS: 474097-66-0].



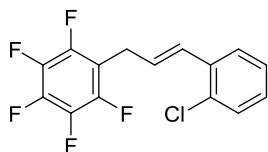
Following the general procedure, the product was synthesized from cinnamyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**6-1k**, 328 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a colorless solid (284 mg, 999  $\mu\text{mol}$ , 99 %). **m.p.** 65.3 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.28 - 7.43 (m, 5 H), 6.56 (d,  $J=15.8$  Hz, 1 H), 6.30 (dt,  $J=15.8, 6.8$  Hz, 1 H), 3.62 - 3.71 (m, 2 H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 145.0 (dm,  $J=246.14$  Hz), 140.3 (dm,  $J=247.05$  Hz), 136.6, 137.2 (dm,  $J=247.95$  Hz), 132.4, 128.5 (2 C), 127.6, 126.2 (2 C), 124.2, 113.0 - 113.5 (m), 25.5 (m) ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -144.21 - -143.90 (m, 2 F), -157.58 - -157.34 (m, 1 F), -162.82 - -162.51 (m, 2 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu$  = 3026, 1519, 1501, 1117, 987, 970, 959, 910, 756, 692  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS-EI** (TOF)  $m/z$ : [ $\text{M}^+$ ] Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_5$ : 284.0624. Found 284.0627. **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_5$ : C, 63.39; H, 3.19. Found C, 63.42; H, 3.13.

Synthesis of (E)-1-(3-(*p*-tolyl)allyl)-2,3,4,5,6-pentafluorobenzene (**6-2l**) [CAS: 1289638-88-5].



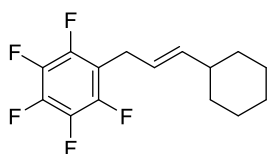
Following the general procedure, the product was synthesized from (E)-3-(*p*-tolyl)allyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**6-1l**, 342 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a colorless solid (290 mg, 972  $\mu\text{mol}$ , 97 %). **m.p.** 76.1 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.30 (d,  $J=8.0$  Hz, 2 H), 7.19 (d,  $J=8.0$  Hz, 2 H), 6.53 (d,  $J=15.8$  Hz, 1 H), 6.25 (dt,  $J=15.5, 6.8$  Hz, 1 H), 3.65 (dd,  $J=6.8, 1.3$  Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 145.0 (dm,  $J=246.14$  Hz), 140.0 (dm,  $J=247.05$  Hz), 137.5, 137.4 (dm,  $J=250.68$  Hz), 133.8, 132.3, 129.2 (2 C), 126.1, (2 C), 123.1, 113.1 - 113.6 (m), 25.5, 21.0 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -144.21 - -143.99 (m, 2 F), -157.73 - -157.48 (m, 1 F), -162.90 - -162.63 (m, 2 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu$  = 3030, 2922, 1497, 1117, 1069, 1007, 986, 963, 929, 912, 841, 831, 791, 780  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS-EI** (TOF)  $m/z$ : [ $\text{M}^+$ ] Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_5$ : 298.0781. Found 298.0789. **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_5$ : C, 64.43; H, 3.72. Found C, 64.57; H, 3.70.

Synthesis of (E)-1-(3-(2-chlorophenyl)allyl)-2,3,4,5,6-pentafluorobenzene (**6-2m**). [CAS: 1667744-62-8]



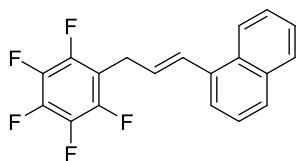
Following the general procedure, the product was synthesized from (E)-3-(2-chlorophenyl)allyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**6-1m**, 363 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a colorless solid (292 mg, 916  $\mu\text{mol}$ , 92 %). **m.p.** 86.3 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.48 (dd,  $J=7.4$ , 2.1 Hz, 1 H), 7.33 - 7.37 (m, 1 H), 7.21 (dq,  $J=7.4$ , 1.9 Hz, 2 H), 6.93 (d,  $J=15.6$  Hz, 1 H), 6.23 (dt,  $J=15.8$ , 6.8 Hz, 1 H), 3.67 (dd,  $J=6.8$ , 1.5 Hz, 2 H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 144.9 (dm,  $J=246.14$  Hz), 140.0 (dm,  $J=252.50$  Hz), 137.2 (dm,  $J=252.50$  Hz), 134.7, 132.9, 129.6, 128.8, 128.6, 127.1, 126.8, 126.7, 112.9 (td,  $J=18.62$ , 3.63 Hz), 25.8 (m) ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -143.97 - -143.72 (m, 2 F), -157.28 - -157.00 (m, 1 F), -162.69 - -162.42 (m, 2 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu$  = 3061, 1520, 1501, 1468, 1115, 1068, 985, 974, 959, 916, 755, 692  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS-EI** (TOF)  $m/z$ : [ $\text{M}^+$ ] Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{ClF}_5$ : 318.0235. Found 318.0246. **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{ClF}_5$ : C, 56.54; H, 2.53. Found C, 56.54; H, 2.46.

Synthesis of (E)-1-(3-cyclohexylallyl)-2,3,4,5,6-pentafluorobenzene (**6-2n**) [CAS: 1314581-23-1].



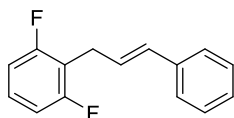
Following the general procedure, the product was synthesized from (E)-3-cyclohexylallyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**6-1n**, 334 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a colorless liquid (65.0 mg, 224  $\mu\text{mol}$ , 22 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.35 - 5.56 (m, 2 H), 3.37 (d,  $J=6.3$  Hz, 2 H), 1.84 - 1.97 (m, 1 H), 1.60 - 1.78 (m, 5 H), 0.97 - 1.31 (m, 5 H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 144.9 (dm,  $J=245.23$  Hz), 139.4, 140.0 (dm,  $J=250.68$  Hz), 137.2 (dm,  $J=251.59$  Hz), 121.7, 114.1 (td,  $J=18.85$ , 4.09 Hz), 40.4, 32.7, 26.1, 26.0, 25.5 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -144.42 - -144.21 (m, 2 F), -158.26 - -157.98 (m, 1 F), -163.15 - -162.89 (m, 2 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu$  = 2925, 2853, 1655, 1500, 1449, 1310, 1121, 990, 957, 905, 666  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS-EI** (TOF)  $m/z$ : [ $\text{M}^+$ ] Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_5$ : 290.1094. Found 290.1082. **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_5$ : C, 62.07; H, 5.21. Found C, 62.07; H, 5.37.

Synthesis of (E)-1-(3-(1-naphthyl)allyl)-2,3,4,5,6-pentafluorobenzene (**6-2o**). [CAS: 1667744-63-9]



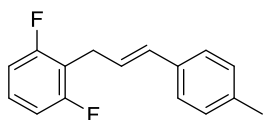
Following the general procedure, the product was synthesized from (E)-3-(1-naphthyl)allyl 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate (**6-1o**, 378 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a colorless solid (291 mg, 871  $\mu\text{mol}$ , 87 %). **m.p.** 131.1 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.10 (d,  $J=8.3$  Hz, 1 H), 7.89 (d,  $J=7.8$  Hz, 1 H), 7.81 (d,  $J=8.3$  Hz, 1 H), 7.51 - 7.62 (m, 3 H), 7.44 - 7.50 (m, 1 H), 7.29 (d,  $J=14.3$  Hz, 1 H), 6.22 - 6.33 (m, 1 H), 3.73 (dd,  $J=6.8, 1.8$  Hz, 2 H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 144.8 (dm,  $J=246.14$  Hz), 139.7 (dm,  $J=251.59$  Hz), 137.1 (dm,  $J=250.68$  Hz), 134.3, 133.5, 131.0, 129.8, 128.5, 128.0, 127.5, 126.1, 125.8, 125.5, 123.8, 123.5, 112.9 - 113.4 (m), 26.0 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -144.10 - -143.69 (m, 2 F), -157.28 - -156.90 (m, 1 F), -162.53 - -162.20 (m, 2 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu$  = 3050, 1517, 1499, 1113, 1072, 974, 955, 913, 794, 774  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS-EI** (TOF)  $m/z$ : [ $M^+$ ] Calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{F}_5$ : 334.0781. Found 334.0798. **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{F}_5$ : C, 68.27; H, 3.32. Found C, 68.27; H, 3.26.

Synthesis of 1-cinnamyl-2,6-difluorobenzene (**6-2p**) [CAS: 1433415-60-1].



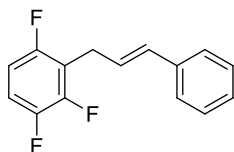
Following the general procedure at 130 °C, the product was synthesized from cinnamyl 2,6-difluorobenzoate (**6-1p**, 274 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a colorless liquid (228 mg, 990  $\mu\text{mol}$ , 99 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.20 - 7.52 (m, 6 H), 6.92 - 7.03 (m, 2 H), 6.53 - 6.62 (m, 1 H), 6.37 - 6.48 (m, 1 H), 3.70 (br. s., 2 H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.4 (dd,  $J=246.49, 7.33$  Hz, 2 C), 137.2, 131.2, 128.4 (2 C), 127.7 (t,  $J=9.90$  Hz), 127.2, 126.2, 126.1 (2 C), 115.7 (t,  $J=20.54$  Hz), 111.1 (dd,  $J=19.07, 7.34$  Hz, 2 C), 25.7 (t,  $J=2.93$  Hz) ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -115.65 - -115.36 (m, 2 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu$  = 3029, 1625, 1591, 1467, 1264, 1236, 1017, 992, 962, 780, 743, 721, 691  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS-EI** (TOF)  $m/z$ : [ $M^+$ ] Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_2$ : 230.0907. Found 230.0910. **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_2$ : C, 78.25; H, 5.25. Found C, 78.27; H, 5.27.

Synthesis of (E)-1-(3-(p-tolyl)allyl)-2,3,4,5,6-pentafluorobenzene (**6-2q**). [CAS: 1667744-64-0]



Following the general procedure at 130 °C, the product was synthesized from (E)-3-(*p*-tolyl)allyl 2,6-difluorobenzoate (**6-1q**, 288 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a colorless liquid (238 mg, 974  $\mu$ mol, 97 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.12 - 7.32 (m, 5 H), 6.88 - 6.97 (m, 2 H), 6.49 (dd,  $J$ =15.8, 0.5 Hz, 1 H), 6.26 - 6.38 (m, 1 H), 3.60 - 3.66 (m, 2 H), 2.37 (s, 3 H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 161.4 (dd,  $J$ =247.22, 8.80 Hz, 2 C), 136.9, 134.4, 131.1, 129.1 (2 C), 127.7 (t,  $J$ =9.90 Hz), 126.0 (2 C), 125.2, 115.8 (t,  $J$ =19.81 Hz), 111.1 (dd,  $J$ =19.07, 6.60 Hz, 2 C), 25.7 (t,  $J$ =2.93 Hz), 21.1 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -115.61 (m, 2 F) ppm. IR (neat)  $\nu$  = 3027, 2922, 1624, 1591, 1512, 1468, 1263, 1236, 1017, 994, 964, 823, 779, 727 cm<sup>-1</sup>. **HRMS-EI** (TOF)  $m/z$ : [M<sup>+</sup>] Calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>F<sub>2</sub>: 244.1064. Found 244.1070. **CHN** Anal. Calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>F<sub>2</sub>: C, 78.67; H, 5.78. Found C, 78.87; H, 5.88.

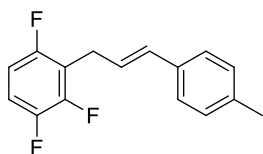
Synthesis of 2-cinnamyl-1,3,4-trifluorobenzene (**6-2s**). [CAS: 1616842-51-3]



Following the general procedure, the product was synthesized from cinnamyl 2,3,6-trifluorobenzoate (**6-1s**, 292 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a colorless liquid (223 mg, 898  $\mu$ mol, 90 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.32 - 7.42 (m, 4 H), 7.24 - 7.30 (m, 1 H), 7.06 (qd,  $J$ =9.2, 5.0 Hz, 1 H), 6.87 (tdd,  $J$ =8.8, 8.8, 3.8, 2.1 Hz, 1 H), 6.54 (d,  $J$ =15.8 Hz, 1 H), 6.34 (dt,  $J$ =15.7, 6.7 Hz, 1 H), 3.66 (dd,  $J$ =6.7, 1.4 Hz, 2 H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 156.5 (ddd,  $J$ =243.42, 6.36, 2.73 Hz), 148.9 (ddd,  $J$ =247.95, 13.63, 8.17 Hz), 147.2 (ddd,  $J$ =243.41, 12.72, 2.72 Hz), 136.9, 131.8, 128.5, 127.4, 126.2, 125.3, 117.4 - 118.0 (m), 114.4 - 114.9 (m), 110.1 - 110.6 (m), 26.0 (m) ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -120.88 - -120.62 (m, 1 F), -138.75 - -138.40 (m, 1 F), -142.75 - -142.37 (m, 1 F) ppm. IR (neat)  $\nu$  = 3028, 1637, 1600, 1492, 1309, 1241, 1214, 1186, 1078, 1023, 961, 889, 804, 760, 735, 692 cm<sup>-1</sup>. **GC-MS** (EI):  $m/z$  (%) = 248 [M<sup>+</sup>] (100), 247 (32), 233 (10), 228 (9), 115 (14), 91 (17). **CHN** Anal. Calcd. for C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>: C, 72.57; H, 4.47. Found C, 72.40; H, 4.47.

Synthesis of (E)-1-(3-(*p*-tolyl)allyl)-2,3,6-trifluorobenzene (**6-2t**). [CAS: 1667744-65-1]





Following the general procedure, the product was synthesized from (E)-3-(p-tolyl)allyl 2,3,6-trifluorobenzoate (**6-1t**, 306 mg, 1.00 mmol). The product was obtained as a colorless liquid (221 mg, 843  $\mu\text{mol}$ , 84 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.25 - 7.30 (m, 2 H), 7.14 (d,  $J=8.0$  Hz, 2 H), 7.04 (qd,  $J=9.2, 5.0$  Hz, 1 H), 6.85 (tdd,  $J=8.8, 8.8, 3.8, 2.1$  Hz, 1 H), 6.49 (d,  $J=15.8$  Hz, 1 H), 6.27 (dt,  $J=15.7, 6.7$  Hz, 1 H), 3.63 (dd,  $J=6.8, 1.3$  Hz, 2 H), 2.36 (s, 3 H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 156.5 (ddd,  $J=244.32, 6.36, 2.73$  Hz), 148.9 (ddd,  $J=247.96, 13.63, 8.17$  Hz), 147.2 (ddd,  $J=243.41, 12.72, 3.63$  Hz), 137.1, 134.2, 131.6, 129.2, 126.1, 124.3, 117.6 - 118.2 (m), 114.3 - 114.8 (m), 110.0 - 110.6 (m), 25.9 - 26.1 (m), 21.1 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -120.90 - -120.65 (m, 1 F), -138.77 - -138.43 (m, 1 F), -142.82 - -142.44 (m, 1 F) ppm. **IR** (neat)  $\nu = \text{cm}^{-1}$ . **GC-MS** (EI):  $m/z$  (%) = 262 [ $\text{M}^+$ ] (67), 248 (14), 247 (100), 115 (13), 91 (11). **CHN** Anal. Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{F}_3$ : C, 73.27; H, 5.00. Found C, 73.22; H, 5.01.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Lexikoneintrag: Nachhaltigkeit. Duden – Deutsches Universalwörterbuch. 4. Auflage, Mannheim **2001**.
- [2] Lexikon der Nachhaltigkeit, [https://www.nachhaltigkeit.info/artikel/definitionen\\_1382.htm](https://www.nachhaltigkeit.info/artikel/definitionen_1382.htm), 09.11.2016.
- [3] Hans Carl von Carlowitz, *Sylvicultura Oeconomica*, Braun, Leipzig, **1732**.
- [4] Abschlussbericht der Enquete-Kommission „Schutz des Menschen und der Umwelt – Ziele und Rahmenbedingungen einer nachhaltig zukunftsverträglichen Entwicklung“, Bundestag-Drucksache 13/11200, 26.06.98.
- [5] World Commission on Environment and Development, Ed., *Our Common Future*, Oxford University Press, Oxford; New York, **1987**.
- [6] Wissenschaftliche Dienste des Deutschen Bundestages, Nachhaltigkeit, Der aktuelle Begriff, 2004, [http://webarchiv.bundestag.de/archive/2008/0506/wissen/analysen/2004/2004\\_04\\_06.pdf](http://webarchiv.bundestag.de/archive/2008/0506/wissen/analysen/2004/2004_04_06.pdf), 09.11.2016.
- [7] Verband der Chemischen Industrie - Chemiehoch3 Initiative, <https://www.vci.de/vci/downloads-vci/publikation/leitlinien-nachhaltigkeit.pdf>, 09.11.2016.
- [8] Chemiewirtschaft in Zahlen **2015**, VCI e.V. S. 32.
- [9] GDCh Fachgruppe Nachhaltige Chemie, <https://www.gdch.de/netzwerkstrukturen/fachstrukturen/nachhaltige-chemie.html>, 09.11.2016.
- [10] S. Boyde, *Green Chem.* **2002**, 4, 293–307.
- [11] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford; New York, **1998**.
- [12] I. T. Horváth, P. T. Anastas, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2169–2173.
- [13] P. T. Anastas, R. H. Crabtree, Eds., *Handbook of Green Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [14] G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.
- [15] R. A. Sheldon, *CHEMTECH U. S.* **1994**, 24:3.
- [16] R. A. Sheldon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, 68, 381–388.
- [17] R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2007**, 9, 1273.
- [18] B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471–1477.
- [19] B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 259–281.
- [20] R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.* **2009**, 72, 1233–1246.
- [21] A. Behr, P. Neubert, *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [22] *Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1939**.
- [23] G. Ertl, Ed., *Handbook of Heterogeneous Catalysis: 8 Volumes*, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.
- [24] W. Ostwald, *Über Katalyse.*, *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften*, 200, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig **1923**.
- [25] D. von Lothar, *Chem. Unserer Zeit*, **1982**, 16, 186–196.
- [26] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, John Wiley & Sons, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [27] H. Schulz, *Appl. Catal. Gen.* **1999**, 186, 3–12.
- [28] L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5162–5183.
- [29] W. Keim, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12722–12726.
- [30] B. Schreiner, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, 42, 378–392.

- [31] A. Philippaerts, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5220–5226.
- [32] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, K. Winnacker, L. Küchler, Eds., *Chemische Technik: Prozesse und Produkte.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [33] T. Crews, M. Peoples, *Agric. Ecosyst. Environ.* **2004**, *102*, 279–297.
- [34] Nobel Prize Home Page, [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates), 09.11.2016.
- [35] J. G. de Vries, S. D. Jackson, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 2009.
- [36] M. Röper, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 126–135.
- [37] M. Beller, C. Bolm, Eds., *Transition Metals for Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals*, WILEY-VCH, Weinheim, **2004**.
- [38] F. Schüth, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 92–103.
- [39] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [40] Nobel Prize Home Page, [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2007/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/), 09.11.2016.
- [41] C. E. Garrett, K. Prasad, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 889–900.
- [42] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3854–3871.
- [43] M. Beller, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 789–796.
- [44] Römpp Lexikon Chemie, Thieme Verlag, Onlineversion, Einträge <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-11-02042> und <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-01-01730>, 09.11.2016.
- [45] G. Knothe, *Inform.* **2001**, *12*, 1103–1107.
- [46] R. Diesel, *Arbeitsverfahren Und Ausführungsart Für Verbrennungskraftmaschinen*, **1893**, DE67207 (C).
- [47] G. Knothe, J. V. Gerpen, Eds., *The Biodiesel Handbook, Second Edition*, AOCS Publishing, Urbana, Ill, **2010**.
- [48] Pacific Biodiesel, <http://www.biodiesel.com/biodiesel/history/>, 09.11.2016
- [49] J.-D. Arndt, S. Freyer, R. Geier, O. Machhammer, J. Schwartz, M. Volland, R. Diercks, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 521–528.
- [50] D. L. Meadows, *Die Grenzen des Wachstums*, Dt. Verl.-Anst, Stuttgart, **2000**.
- [51] D. Clery, *Science* **2007**, *315*, 782–783.
- [52] US Energy Information Administration, <http://www.eia.gov/>
- [53] US Department of Energy Alternative Fuels Data Center, <http://www.afdc.energy.gov/laws/RFS>
- [54] *Off. J.* **2009**, *140*, 16–62.
- [55] EU 2030 Energy Strategy, <https://ec.europa.eu/energy/node/163>, 09.11.2016.
- [56] Heise, <http://www.heise.de/autos/artikel/Abschied-vom-Biodiesel-Steuerprivileg-ist-2012-ausgelaufen-1780715.html>, 09.11.2016.
- [57] BP Statistical Review of World Energy 2016, British Petroleum, <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>, 09.11.2016.
- [58] Nachrichtenartikel <http://www.newtimes.co.rw/section/article/2015-06-02/189332/> und <http://www.theeastafrican.co.ke/news/No-end-in-sight-to-Rwanda-wait-for-biodiesel-plant-/2558/1658338/-/qmf540z/-/index.html>, 09.11.2016.
- [59] P. Lamers, C. Hamelinck, M. Junginger, A. Faaij, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 2655–2676.
- [60] A. J. Ragauskas, *Science* **2006**, *311*, 484–489.
- [61] UFOP, Abschlussbericht zur Studie „Einfluss von Biokraftstoffblends auf moderne Dieselmotoren und deren Abgasnachbehandlungssysteme“, [http://www.ufop.de/files/3613/6195/8565/FVV\\_Abschlussbericht\\_Biokraftstoffblend\\_s.pdf](http://www.ufop.de/files/3613/6195/8565/FVV_Abschlussbericht_Biokraftstoffblend_s.pdf), 09.11.2016.

- [62] J. Potocnik, *Science* **2007**, *315*, 810–811.
- [63] R. Luque, J. C. Lovett, B. Datta, J. Clancy, J. M. Campelo, A. A. Romero, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1706.
- [64] E. Gnansounou, A. Dauriat, J. Villegas, L. Panichelli, *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 4919–4930.
- [65] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, [http://www.bmel.de/DE/Landwirtschaft/Nachwachsende-Rohstoffe/Bioenergie/e10/\\_texte/Anwendung-Biomasse-Nachhaltigkeitsverordnung.html?nn=1880346](http://www.bmel.de/DE/Landwirtschaft/Nachwachsende-Rohstoffe/Bioenergie/e10/_texte/Anwendung-Biomasse-Nachhaltigkeitsverordnung.html?nn=1880346), 09.11.2016.
- [66] G. Lichtblau, *Ökobilanzen ausgewählter Biotreibstoffe erstellt im Rahmen des Projekts "Biokraftstoffe - Potentiale, Risiken, Zukunftsszenarien,"* Umweltbundesamt, Wien, **2012**.
- [67] T. Searchinger, R. Heimlich, R. A. Houghton, F. Dong, A. Elobeid, J. Fabiosa, S. Tokgoz, D. Hayes, T.-H. Yu, *Science* **2008**, *319*, 1238–1240.
- [68] J. Fargione, J. Hill, D. Tilman, S. Polasky, P. Hawthorne, *Science* **2008**, *319*, 1235–1238.
- [69] K. L. Kline, V. H. Dale, J. Fargione, J. Hill, D. Tilman, S. Polasky, P. Hawthorne, T. D. Searchinger, *Science* **2008**, *321*, 199–201.
- [70] D. Arvizu, *Science* **2008**, *320*, 1419b–1420b.
- [71] P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538–1558.
- [72] Forbes Magazine, <http://www.forbes.com/sites/jamesconca/2014/04/20/its-final-corn-ethanol-is-of-no-use/>, 09.11.2016.
- [73] H. K. Speidel, R. L. Lightner, I. Ahmed, in *Twenty-First Symp. Biotechnol. Fuels Chem.* (Eds.: M. Finkelstein, B.H. Davison), Humana Press, Totowa, NJ, **2000**, pp. 879–897.
- [74] G. M. Solomon, *JAMA* **2010**, *304*, 1118.
- [75] S. Blakey, L. Rye, C. W. Wilson, *Proc. Combust. Inst.* **2011**, *33*, 2863–2885.
- [76] T. L. Alleman, R. L. McCormick, **2003**.
- [77] *RWE MAGAZIN*, **2008**, *3*, *Mit Vollgas in die Zukunft Die Geschichte der Elektroautos*, <http://www.rwe.de/web/cms/de/45876/magazin/2008/ausgabe-3/mit-vollgas-in-die-zukunft/die-geschichte-der-elektroautos/>, 09.11.2016.
- [78] <http://insideevs.com/breaking-tesla-model-s-90d-p90d-receive-official-epa-range-ratings/>, 09.11.2016.
- [79] P. Ekdunge, *Int. J. Hydrog. Energy* **1998**, *23*, 381–385.
- [80] <http://www.hydrogeit.de/wasserstoff-motor.htm>, 09.11.2016.
- [81] U. Bossel, *TATuP - Zeitschrift des ITAS zur Technikfolgenabschätzung*, **2006**, *1*, 27–33.
- [82] Umweltbundesamt, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/verkehr-laerm/kraftbetriebsstoffe/alternative-kraftstoffe>, 09.11.2016.
- [83] M. Balat, H. Balat, *Appl. Energy* **2009**, *86*, 2273–2282.
- [84] M. Baerns, Ed., *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [85] P. Dürre, *Biotechnol. J.* **2007**, *2*, 1525–1534.
- [86] F. Ma, M. A. Hanna, *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1–15.
- [87] DIN EN 14214, *Flüssige Mineralölerzeugnisse – Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 14214:2012+A1:2014*, **2014-06**.
- [88] *OJ L* **2007**, 1–17.
- [89] VW Biodiesel Statement, <http://www.volkswagen.co.uk/assets/common/pdf/general/biodiesel.pdf>, 09.11.2016.
- [90] G. P. A. G. Pousa, A. L. F. Santos, P. A. Z. Suarez, *Energy Policy* **2007**, *35*, 5393–5398.
- [91] A. L. de Lima, C. M. Ronconi, C. J. A. Mota, *Catal Sci Technol* **2016**, *6*, 2877–2891.

- [92] J. V. Gerpen, *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1097–1107.
- [93] <http://www.biokraftstoffverband.de/index.php/81.html>, 09.11.2016.
- [94] DIN EN 590, *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren*, **2014-04**.
- [95] R. Sotelo-Boyas, F. Trejo-Zarraga, F. de Jesus Hernandez-Loyo, in *Hydrogenation* (Ed.: I. Karam), InTech, **2012**.
- [96] T. Kalnes, T. Marker, D. R. Shonnard, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2007**, *5*, DOI 10.2202/1542-6580.1554.
- [97] <http://biofuel.org.uk/biogas.html>, 09.11.2016.
- [98] Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe, <http://biokraftstoffe.fnr.de/kraftstoffe/methan-aus-biogas/eigenschaft-und-qualitaet/>, 09.11.2016.
- [99] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 578–597.
- [100] M. Galbe, G. Zacchi, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2002**, *59*, 618–628.
- [101] Internationale Energieagentur, *From 1st to 2nd generation biofuel technologies*, IEA Bioenergy, **2008**.
- [102] J. Lindorfer, H. Steinmüller, W. Auer, A. Jäger, A. Eder, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1169–1176.
- [103] R. H. Wijffels, M. J. Barbosa, *Science* **2010**, *329*, 796–799.
- [104] M. Mittelbach, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2015**, *117*, 1832–1846.
- [105] M. Hannon, J. Gimpel, M. Tran, B. Rasala, S. Mayfield, *Biofuels* **2010**, *1*, 763–784.
- [106] [https://www.energie-lexikon.info/drop\\_in\\_fuel.html](https://www.energie-lexikon.info/drop_in_fuel.html), 09.11.2016.
- [107] DIN EN 228, *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren*, **2014-10**.
- [108] <http://biokraftstoffe.fnr.de/kraftstoffe/bioethanol/ffv/>, 09.11.2016.
- [109] A. S. M. A. Haseeb, M. A. Fazal, M. I. Jahirul, H. H. Masjuki, *Fuel* **2011**, *90*, 922–931.
- [110] H. Imahara, E. Minami, S. Saka, *Fuel* **2006**, *85*, 1666–1670.
- [111] J. Krahl, A. Munack, D. Bockey, *Landbauforsch. Volkenrode* **2007**, *57*, 415–418.
- [112] <https://www.adac.de/infotestrat/tanken-kraftstoffe-und-antrieb/alternative-kraftstoffe/biodiesel/>, 09.11.2016.
- [113] K. Reif, Robert Bosch GmbH, Eds., *Dieselmotor-Management im Überblick: einschließlich Abgastechnik*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014**.
- [114] K. Reif, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Eds., *Abgastechnik für Verbrennungsmotoren*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.
- [115] R. van Basshuysen, F. Schäfer, Ingenieurgesellschaft Auto und Verkehr, Eds., *Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven ; mit mehr als 1400 Literaturstellen ; [neu: kleinvolumige Motoren, Range Extender, Antriebsenergien nach 2020]*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.
- [116] <http://www.biodieselmagazine.com/articles/2290/understanding-the-post-injection-problem>, 09.11.2016.
- [117] F. Gude, K. Schmitt, *Process for the Polymerization of Olefins*, US 3723350, **1973**.
- [118] K. Maenz, D. Stadermann, *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, *242*, 183–197.
- [119] J. Van Broekhoven, E. Drent, E. Klei, K. Nozaki, *Polyketone from Carbon Monoxide and Mixture of Olefins*, **1989**, US4880903 (A) Abstract of corresponding document: EP0213671 (A1).
- [120] N. Bottke, J. Tropsch, T. Narbeshuber, J. Stephan, M. Roeper, T. Heidemann, U. Steinbrenner, R. Benfer, *Method for Producing Alkylaryl Compounds*, **2005**, WO2005061447 (A2).
- [121] D. M. Ohlmann, N. Tschauder, J.-P. Stockis, K. Gooßen, M. Dierker, L. J. Gooßen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13716–13729.

- [122] S. Baader, P. E. Podsiadly, D. J. Cole-Hamilton, L. J. Goossen, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4885–4890.
- [123] G. Heublein, H. Hartung, M. Helbig, D. Stadermann, *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1982**, *17*, 821–845.
- [124] R. W. Johnson, E. Fritz, Eds., *Fatty Acids in Industry: Processes, Properties, Derivatives, Applications*, M. Dekker, New York, **1989**.
- [125] S. Huf, S. Krügener, T. Hirth, S. Rupp, S. Zibek, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2011**, *113*, 548–561.
- [126] S. Picataggio, T. Rohrer, K. Deanda, D. Lanning, R. Reynolds, J. Mielenz, L. D. Eirich, *Nat. Biotechnol.* **1992**, *10*, 894–898.
- [127] E. Santillan-Jimenez, M. Crocker, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2012**, *87*, 1041–1050.
- [128] P. Mäki-Arvela, I. Kubickova, M. Snåre, K. Eränen, D. Y. Murzin, *Energy Fuels* **2007**, *21*, 30–41.
- [129] A. Behr, A. J. Vorholt, K. A. Ostrowski, T. Seidensticker, *Green Chem* **2014**, *16*, 982–1006.
- [130] D. E. Fogg, E. N. dos Santos, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2365–2379.
- [131] T. L. Lohr, T. J. Marks, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 477–482.
- [132] A. S. Goldman, *Science* **2006**, *312*, 257–261.
- [133] K. C. Nicolaou, D. J. Edmonds, P. G. Bulger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7134–7186.
- [134] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131–163.
- [135] N. Hall, *Science* **1994**, *266*, 32–34.
- [136] S. H. Hong, D. P. Sanders, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17160–17161.
- [137] L. Porri, P. Diversi, A. Lucherini, R. Rossi, *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 3121–3125.
- [138] M. B. France, J. Feldman, R. H. Grubbs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1307.
- [139] C. S. Consorti, G. L. P. Aydos, J. Dupont, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9058.
- [140] A. H. Hoveyda, A. R. Zhugralin, *Nature* **2007**, *450*, 243–251.
- [141] A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043.
- [142] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760–3765.
- [143] Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740–3747.
- [144] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746–1787.
- [145] S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900–1923.
- [146] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3327–3329.
- [147] P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161–176.
- [148] D. J. Nelson, S. Manzini, C. A. Urbina-Blanco, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10355.
- [149] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611–3613.
- [150] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748–3759.
- [151] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.
- [152] J. C. Mol, *Green Chem.* **2002**, *4*, 5–13.
- [153] J. C. Mol, *Top. Catal.* **2004**, *27*, 97–104.
- [154] B. B. Marvey, *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 1393–1406.
- [155] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- [156] V. Drăguțan, Ed., *Green Metathesis Chemistry: Great Challenges in Synthesis, Catalysis and Nanotechnology*, Springer: In Cooperation With NATO Public Diplomacy Division, Dordrecht, **2010**.
- [157] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371–2374.

- [158] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [159] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490–2493.
- [160] C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708–3742.
- [161] E. Larionov, H. Li, C. Mazet, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9816–9826.
- [162] T. W. Gibson, P. Strassburger, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 791–793.
- [163] V. Böhrsch, S. Blechert, *Chem. Commun.* **2006**, 1968–1970.
- [164] V. Durà-Vilà, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 198–205.
- [165] V. Durà-Vilà, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2000**, 1525–1526.
- [166] T. J. Colacot, *Platin. Met. Rev.* **2009**, *53*, 183–188.
- [167] C. C. C. Johansson, T. J. Colacot, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 676–707.
- [168] F. Proutiere, M. Aufiero, F. Schoenebeck, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 606–612.
- [169] P. Mamone, M. F. Grünberg, A. Fromm, B. A. Khan, L. J. Gooßen, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3716–3719.
- [170] P. Roesle, C. J. Dürr, H. M. Möller, L. Cavallo, L. Caporaso, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17696–17703.
- [171] S. Baader, D. M. Ohlmann, L. J. Gooßen, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 9807–9810.
- [172] G. Wenzel, P. Schulze Lammers, *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 4748–4752.
- [173] DIN EN ISO 3405, *Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Destillationsverlaufes bei Atmosphärendruck*, **2011-04**.
- [174] R. E. Montenegro, M. A. R. Meier, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, *114*, 55–62.
- [175] A. B. Littlewood, *Gas Chromatography: Principles, Techniques, and Applications, Second Edition*, Academic Press, **1970**.
- [176] C. Bachler, S. Schober, M. Mittelbach, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2086–2090.
- [177] ASTM D2887 – 16, *Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*, ASTM Book of Standards 05.01.
- [178] DIN EN ISO 3924, *Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Siedebereichsverteilung - Gaschromatographisches Verfahren*, **2010-06**.
- [179] <http://www.envantage.com/analytical-software/envantage-analytical-software/dragon-software/dragon-simdist/>, 09.11.2016.
- [180] A. Behr, D. Obst, A. Westfechtel, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107*, 213–219.
- [181] Y. Yuki, K. Takahashi, Y. Tanaka, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17393–17400.
- [182] A. J. Rucklidge, G. E. Morris, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2005**, 1176–1178.
- [183] D. Gauthier, A. T. Lindhardt, E. P. K. Olsen, J. Overgaard, T. Skrydstrup, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7998–8009.
- [184] G. E. Dobereiner, G. Erdogan, C. R. Larsen, D. B. Grotjahn, R. R. Schrock, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3069–3076.
- [185] D. B. Grotjahn, C. R. Larsen, J. L. Gustafson, R. Nair, A. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9592–9593.
- [186] F. Bouachir, B. Chaudret, F. Dahan, F. Agbossou, I. Tkatchenko, *Organometallics* **1991**, *10*, 455–462.
- [187] S. Manzini, D. J. Nelson, S. P. Nolan, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2848–2851.
- [188] S. Manzini, J. A. Fernández-Salas, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3089–3101.
- [189] D. W. Knight, I. R. Morgan, A. J. Proctor, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 638–640.
- [190] L. Goosen, D. Ohlmann, M. Dierker, *Method for Producing Unsaturated Compounds*, **2012**, WO2012143067 (A1).

- [191] R Development Core Team R: *A language and environment for statistical computing*; R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, **2010**. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.
- [192] R. T. Mathers, M. J. Shreve, E. Meyler, K. Damodaran, D. F. Iwig, D. J. Kelley, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1338–1342.
- [193] M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202–7207.
- [194] Y. Schrodi, T. Ung, A. Vargas, G. Mkrtumyan, C. W. Lee, T. M. Champagne, R. L. Pederson, S. H. Hong, *CLEAN - Soil Air Water* **2008**, *36*, 669–673.
- [195] K. A. Burdett, L. D. Harris, P. Margl, B. R. Maughon, T. Mokhtar-Zadeh, P. C. Saucier, E. P. Wasserman, *Organometallics* **2004**, *23*, 2027–2047.
- [196] J. Bidange, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 12226–12244.
- [197] D. R. Anderson, T. Ung, G. Mkrtumyan, G. Bertrand, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Organometallics* **2008**, *27*, 563–566.
- [198] S. C. Marinescu, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10840–10841.
- [199] R. M. Thomas, B. K. Keitz, T. M. Champagne, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7490–7496.
- [200] S. H. Hong, A. G. Wenzel, T. T. Salguero, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7961–7968.
- [201] V. M. Marx, A. H. Sullivan, M. Melaimi, S. C. Virgil, B. K. Keitz, D. S. Weinberger, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1919–1923.
- [202] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [203] D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O’Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7262–7265.
- [204] R. Jassar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadiu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2957–2960.
- [205] R. Drozdak, *Catalytic Complex for Olefin Metathesis Reactions, Process for the Preparation Thereof and Use Thereof*, **2013**, EP2280017 B1.
- [206] A. Sahgal, H. M. La, W. Hayduk, *Can. J. Chem. Eng.* **1978**, *56*, 354–357.
- [207] ASTM D6751, *Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*, ASTM Book of Standards 05.03.
- [208] W. M. J. Achten, L. Verchot, Y. J. Franken, E. Mathijs, V. P. Singh, R. Aerts, B. Muys, *Biomass Bioenergy* **2008**, *32*, 1063–1084.
- [209] H. J. Berchmans, S. Hirata, *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 1716–1721.
- [210] J. M. F. Nogueira, *Sep. Sci. Technol.* **1996**, *31*, 2307–2316.
- [211] E. Oberright, H. L. Hepplewhite, *High Temperature Jet Lubricant*, **1966**, US3247111 (A).
- [212] N. M. Ribeiro, A. C. Pinto, C. M. Quintella, G. O. da Rocha, L. S. G. Teixeira, L. L. N. Guarieiro, M. do Carmo Rangel, M. C. C. Veloso, M. J. C. Rezende, R. Serpa da Cruz, et al., *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2433–2445.
- [213] S. K. Naidu, E. E. Klaus, J. L. Duda, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, *23*, 613–619.
- [214] B. Koch, E. Jantzen, *J. Synth. Lubr.* **1987**, *4*, 321–336.
- [215] <http://www.auto-motor-oel.de/ratgeber/motoroel-viskositat/1396/>, 09.11.2016.
- [216] C. Boelhouwer, J. C. Mol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 425–430.
- [217] N. Popoff, E. Mazoyer, J. Pelletier, R. M. Gauvin, M. Taoufik, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9035–9054.
- [218] G. P. Chiusoli, P. M. Maitlis, Royal Society of Chemistry (Great Britain), Eds., *Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes*, RSC Publishing, Cambridge, **2008**.
- [219] N. Ono, *The Nitro Group in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2001**.



- [220] F. Effenberger, *Nachrichten Aus Chem. Tech. Lab.* **1981**, 29, 716–716.
- [221] G. K. S. Prakash, T. Mathew, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1726–1728.
- [222] G. Yan, M. Yang, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 2554.
- [223] K. Tani, K. Lukin, P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1476–1477.
- [224] S. Salzbrunn, J. Simon, G. K. S. Prakash, N. A. Petasis, G. A. Olah, *Synlett* **2000**, 2000, 1485–1487.
- [225] J. P. Das, P. Sinha, S. Roy, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3055–3058.
- [226] S. Saito, Y. Koizumi, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4715–4717.
- [227] B. P. Fors, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12898–12899.
- [228] K. R. Reddy, C. U. Maheswari, M. Venkateshwar, M. L. Kantam, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 93–96.
- [229] S. Rozen, M. Carmeli, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8118–8119.
- [230] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6954–6971.
- [231] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 805–818.
- [232] J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2046–2067.
- [233] D. M. Chan, K. L. Monaco, R.-P. Wang, M. P. Winters, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2933–2936.
- [234] P. Y. Lam, C. G. Clark, S. Saubern, J. Adams, M. P. Winters, D. M. . Chan, A. Combs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2941–2944.
- [235] R. J. Lundgren, B. D. Peters, P. G. Alsabeh, M. Stradiotto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4071–4074.
- [236] H. Rao, H. Fu, Y. Jiang, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1114–1116.
- [237] T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1147–1169.
- [238] P. B. Arockiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5879–5918.
- [239] K. Godula, *Science* **2006**, 312, 67–72.
- [240] Y.-K. Liu, S.-J. Lou, D.-Q. Xu, Z.-Y. Xu, *Chem. - Eur. J.* **2010**, 16, 13590–13593.
- [241] W. Zhang, S. Lou, Y. Liu, Z. Xu, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 5932–5948.
- [242] L. Zhang, Z. Liu, H. Li, G. Fang, B.-D. Barry, T. A. Belay, X. Bi, Q. Liu, *Org. Lett.* **2011**, 13, 6536–6539.
- [243] F. Xie, Z. Qi, X. Li, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12078–12082.
- [244] D. Zhu, G. Yang, J. He, L. Chu, G. Chen, W. Gong, K. Chen, M. D. Eastgate, J.-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2497–2500.
- [245] K. Shin, Y. Baek, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8031–8036.
- [246] H. Kim, K. Shin, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5904–5907.
- [247] K.-H. Ng, Z. Zhou, W.-Y. Yu, *Org. Lett.* **2012**, 14, 272–275.
- [248] M. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2013**.
- [249] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, H. Butenschön, K.-M. Roy, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [250] T. Laue, A. Plagens, *Namen- Und Schlagwort-Reaktionen Der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1998**.
- [251] K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- Und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, **1998**.
- [252] R. A. F. Tomás, J. C. M. Bordado, J. F. P. Gomes, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 7421–7469.
- [253] B. Cornils, W. A. Herrmann, Eds., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [254] N. Rodríguez, L. J. Goossen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5030.
- [255] W. I. Dzik, P. P. Lange, L. J. Goossen, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2671.
- [256] L. J. Goossen, N. Rodríguez, K. Goossen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3100–3120.

- [257] L. J. Gooßen, G. Deng, L. M. Levy, *Science* **2006**, *313*, 662–664.
- [258] H. A. Chiong, Q.-N. Pham, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9879–9884.
- [259] P. Mamone, G. Danoun, L. J. Gooßen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6704–6708.
- [260] K. M. Engle, T.-S. Mei, M. Wasa, J.-Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788–802.
- [261] H. A. Chiong, Q.-N. Pham, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9879–9884.
- [262] M. Pichette Drapeau, L. J. Gooßen, *Chem. - Eur. J.* **2016**, DOI 10.1002/chem.201603263.
- [263] J. Cornella, M. Righi, I. Larrosa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9429–9432.
- [264] G. G. Arzoumanidis, F. C. Rauch, *Chem Commun* **1973**, 666.
- [265] G. G. Arzoumanidis, F. C. Rauch, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3930–3932.
- [266] K.-H. Ng, F.-N. Ng, W.-Y. Yu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11680.
- [267] F.-N. Ng, Z. Zhou, W.-Y. Yu, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 4474–4480.
- [268] D. Lee, S. Chang, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 5364–5368.
- [269] P. Cotellet, J. Catteau, *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 4105–4112.
- [270] J. A. Johnson, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6321–6322.
- [271] V. G. Zaitsev, D. Shabashov, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13154–13155.
- [272] R. Giri, N. Maugel, B. M. Foxman, J.-Q. Yu, *Organometallics* **2008**, *27*, 1667–1670.
- [273] S. Inoue, H. Shiota, Y. Fukumoto, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6898–6899.
- [274] M. Corbet, F. De Campo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9896–9898.
- [275] D. Shabashov, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3965–3972.
- [276] L. D. Tran, I. Popov, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18237–18240.
- [277] A. E. Wendlandt, A. M. Suess, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11062–11087.
- [278] X. Chen, X.-S. Hao, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790–6791.
- [279] M. Nishino, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4457–4461.
- [280] L. D. Tran, J. Roane, O. Daugulis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6043–6046.
- [281] M.-L. Louillat, F. W. Patureau, *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 901–910.
- [282] J. Roane, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4601–4607.
- [283] X. Ribas, D. A. Jackson, B. Donnadiou, J. MahÑa, T. Parella, R. Xifra, B. Hedman, K. O. Hodgson, A. Llobet, T. D. P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2991.
- [284] L. M. Huffman, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9196–9197.
- [285] A. E. King, L. M. Huffman, A. Casitas, M. Costas, X. Ribas, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12068–12073.
- [286] Y. Zhang, S. Patel, N. Mainolfi, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3196–3199.
- [287] W.-J. Sheng, Q. Ye, W.-B. Yu, R.-R. Liu, M. Xu, J.-R. Gao, Y.-X. Jia, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 599–601.
- [288] L. Claisen, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3157–3166.
- [289] M. F. Carroll, *J. Chem. Soc. Resumed* **1940**, 704–706.
- [290] I. Shimizu, T. Yamada, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3199–3202.
- [291] J. Tsuji, T. Yamada, I. Minami, M. Yuhara, M. Nisar, I. Shimizu, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2988–2995.
- [292] T. Tsuda, Y. Chujo, S. Nishi, K. Tawara, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6381–6384.
- [293] J. D. Weaver, A. Recio, A. J. Grenning, J. A. Tunge, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1846–1913.
- [294] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2002**.

- [295] L. J. Gooßen, N. Rodríguez, F. Manjolinho, P. P. Lange, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2913–2917.
- [296] Q.-H. Jin, X.-L. Xin, C.-J. Dong, H.-J. Zhu, *Acta Crystallogr. C* **1998**, 54, 1087–1089.
- [297] P. F. Barron, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1829–1834.
- [298] L. J. Gooßen, B. Zimmermann, C. Linder, N. Rodríguez, P. P. Lange, J. Hartung, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2667–2674.
- [299] S. Bhadra, W. I. Dzik, L. J. Goossen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9938–9941.

## 9 Lebenslauf

### Persönliche Angaben

Vor- und Zuname Kai Pfister

### Ausbildung

2013 bis 2016 Promotion in organischer Chemie bei Prof. Dr. L. J. Goöben,  
Schwerpunkt Homogene Katalyse

03/2013 Diplomarbeit „Palladiumkatalysierte Decarboxylierung von  
Benzoessäureallylestern“

10/2007 bis 03/2013 Studium der Chemie, TU Kaiserslautern, Vertiefungsrichtung  
Organische Chemie

03/2010 Vordiplom, Procter&Gamble Förderpreis 2010

8/1998 bis 3/2007 Allgemeine Hochschulreife, Paul-von-Denis Schulzentrum in  
Schifferstadt, Preis der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
für besondere Leistungen in Physik

### Berufserfahrung und Praktika

seit 05/2013 TU Kaiserslautern, Wissenschaftlicher Mitarbeiter, FB Chemie

11/2012 bis 12/2012 TU Kaiserslautern, Implementierung eines eLearning-Systems

05/2012 bis 10/2012 TU Kaiserslautern, Leitung von Tutorien in organischer Chemie

02/2011 und 02/2012 TU Kaiserslautern, Physikalische Chemie, Organische Synthese

08/2011 bis 10/2011 BASF SE, Praktikum bei „Fungizide Leitstrukturoptimierung“

09/2009 und 09/2010 TU Kaiserslautern, Betreuer im Physikalischen Praktikum

06/2007 bis 09/2007 BASF AG, Werkstudent bei „Acrylmonomere Nord“

07/2003 BASF AG, Praktikum bei BASF IT Services