



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **329033**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C07B 41/04 (2006.01)
C07B 43/04 (2006.01)
C07C 41/06 (2006.01)
C07C 43/15 (2006.01)
C07C 43/215 (2006.01)
C07C 43/205 (2006.01)
C07C 69/145 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20035459	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.05.04 PCT/EP02/04909
(22)	Inng.dag	2003.12.08	(85)	Videreføringsdag	2003.12.08
(24)	Løpedag	2002.05.04	(30)	Prioritet	2001.06.09, DE, 10128144
(41)	Alm.tilgj	2004.02.04			
(45)	Meddelt	2010.08.02			
(73)	Innehaver	Evonik Oxeno GmbH, Paul-Baumann-Str. 1, DE-45764 MARL, Tyskland Dirk Röttger, Westerholter Weg 67, DE-45657 RECKLINGHAUSEN, Tyskland Matthias Beller, Bernsteinweg 16, D-18119 Rostock, DE-, Tyskland Ralf Jackstell, Lutherstrasse 26, D-06886 Wittenberg, DE-, Tyskland Holger Klein, Mozartstrasse 33, DE-18069 ROSTOCK, Tyskland Klaus-Diether Wiese, Tuchmacherweg 8, DE-45721 HALTERN, Tyskland			
(72)	Oppfinner				
(74)	Fullmektig	Onsagers AS, Postboks 6963 St Olavs Plass, 0130 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for telomerisering av ikke-sykliske olefiner			
(56)	Anførte publikasjoner	US 4831183 A			
(57)	Sammen drag				

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for telomerisering av ikke-sykliske olefiner med minst to konjugerte dobbeltbindinger (I) eller blandinger, som inneholder slike olefiner, med nukleofiler (II), hvor det anvendes et palladiumkarbenkompleks som en katalysator.

Den foreliggende oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til telomerisering av ikke-sykliske olefiner med minst to konjugerte dobbeltbindinger (I) med nukleofiler (II) hvor det som katalysator anvendes et palladiumkompleks.

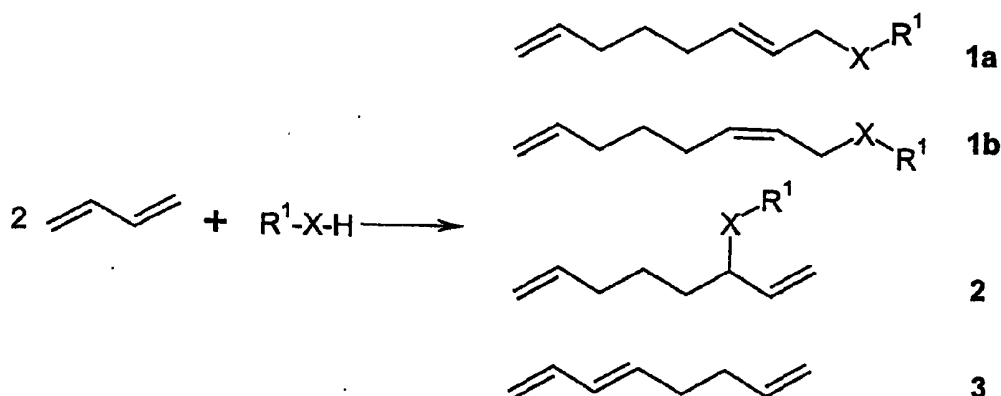
5 Under telomerisasjon forstås innenfor rammen av denne oppfinnelsen omsetningen av olefiner med konjugerte dobbeltbindinger (konjugerte diener) i nærvær av en nukleofil (telogen). Som hovedprodukter oppnås forbindelser som er bygget opp av to ekvivalenter av dienet og én ekvivalent av nukleofilen.

10 Telomerisasjonsreaksjonsproduktene har teknisk betydning som fleranvendelige forstadier for løsningsmidler, myknere, finkjemikalier og virkestoff-forprodukter. Forbindelsene oktadienol, oktadienyleter eller oktadienylester oppnåelig fra butadien er potensielle mellomprodukter i fremgangsmåte til fremstilling av tilsvarende alkener.

15 Telomerisasjonen av diener med nukleofiler er en teknisk interessant metode til foredling av kostnadsgunstige, industrielt tilgjengelige diener. Av spesiell interesse er på grunn av den gode tilgjengeligheten anvendelsen av butadien, isopren eller krakkingsfraksjoner som inneholder disse diener. Til dags dato anvendes praktisk talt telomerisasjonen av butadien dog bare av firma Kuraray i finkjemikalieområdet til syntese av 1-oktanol. Grunner som forhindrer den brede anvendelsen av telomerisasjonsprosesser er blant annet manglende katalysatoraktiviteter, 20 katalysatorproduktiviteter og selektivitetsproblemer av telomerisasjonskatalysatorer. Følgelig fører de kjente telomerisasjonsprosessene til høye katalysatorkostnader og/eller biprodukter, som forhindrer en stor teknisk realisering.

Som virksomme katalysatorer for telomerisasjonen har halogenfrie palladium(0)- og palladium(II)-forbindelser vist seg å være egnede (A. Behr, i "*Aspects of* 25 *Homogeneous Catalysis*"; utgiver R. Ugo, D. Reidel Publishing Company, Doordrecht/Boston/Lancaster, 1984, vol. 5, 3). Dessuten ble også som katalysatorer anvendt forbindelser av andre overgangsmetaller, som f.eks. kobolt (R. Baker, A. Onions, R.J. Popplestone, T.N. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1975, 1133-1138), rhodium, nikkel (R. Baker, D.E. Halliday, T.N. Smith, *J. Organomet. Chem.* 1972, 35, C61-C63; R. Baker, *Chem. Rev.* 1973, 73, 487-530; R. Baker, A.H. 30 Cook, T.N. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1974, 1517-1524) og platina. De sistnevnte systemene er dog palladiumkomplekser underlegne med hensyn på aktivitet og selektivitet.

35 Telomerisasjonen er beskrevet utførlig i faglitteraturen. De kjente ovennevnte katalysatorene gir f.eks. ved telomerisasjonen av butadien med metanol generelle blandinger av de oppførte produktene **1a**, **1b**, **2**, **3** hvor X = O, R¹ = Me. Hovedprodukter er derved de ønskede tekniske viktige lineære telomerer **1a** og **1b**. Imidlertid dannes betydelige andeler av de forgrenede telomerene **2** og av 1,3,7-oktatrien **3**.



Videre dannes 4-vinyl-1-sykloheksen (Diels-Alder-produkt av butadien) i variable utbytter samt - som regel i bare lave mengder - ytterligere biprodukter. Dette spektrum av produkter finner man generelt også ved anvendelse av andre nukleofiler med aktive H-atomer, hvor de tilsvarende rester av den respektive nukleofilen er aktuelle istedenfor metoksygrupper.

Den betydelige dannelsen av de nevnte biproduktene er en ytterligere grunn som gjør en omsetning av en økonomisk og miljøvennlig fremgangsmåte ekstraordinært vanskelig. Selv om telomerisasjonen av butadien med metanol allerede av flere firmaer er blitt grundig bearbeidet og patentert, så har ikke de ovennevnte problemene kunne blitt løst på tilfredsstillende måte.

I en kontinuerlig fremgangsmåte med palladiumacetylacetonat / 2 ekvivalenter trifenyfosfan som katalysator beskrevet av Dow Chemical i WO 91/09822 i år 1989, ble katalytiske svingetall (katalysatorproduktiviteter, "turnover numbers" = TON) opptil 44000 oppnådd. Riktignok er kjemoselektivitetene med slike katalysatoromsetningstall for målproduktet 1 < 85 %.

National Destillers og Chem. Corp. (US 4 642 392, US 4 831 183) beskrev i 1987 en diskontinuerlig fremgangsmåte til fremstilling av oktadienyletere. Derved ble produktblandingen separert på destillerende måte fra katalysator (palladiumacetat / 5 ekv. trifenyfosfan), som ble tilbake oppløst i tetraglyme. Katalysatoren kan anvendes igjen opptil 12 ganger, hvor fosfan suppleres. Startmaterialet ga den lineære eteren riktignok i bare 57 % utbytte (tilsvarer TON 2000). n/iso-forholdet mellom produkt 1 og produkt 2 er i dette tilfellet bare 3,75:1. I et annet patent til National Destillers ble produktblandingen ved ekstraksjon med heksan separert fra reaksjonsløsningen. Telomerisasjonen ble derved gjennomført i dimetylformamid eller sulfolan med katalysatorblandingen palladium(II)acetat / 3 ekv. trifenyfosfin-monosulfonat. Det første materialet ga den lineære telomeren med en TON på 900. Selektiviteten med hensyn på denne lineære alkoholen var så lav som 40 %.

Lengre kjedede primære alkoholer som etanol, propanol og butanol (J. Beger, H. Reichel, *J. Prakt. Chem.* **1973**, 315, 1067) danner også med butadien de tilsvarende telomerene. Riktignok er katalysatoraktiviteten til de kjente katalysatorene her enda lavere enn i de ovennevnte tilfellene. Således ble under identiske reaksjons-
 5 betingelser $[Pd(acetylacetonat)_2 / PPh_3 / butadien / alkohol = 1:2:2000:5000;$
 $60^\circ C/10\ h]$ telomerene av metanol dannet med 88 % utbytte, de av propanol med 65 % utbytte og av nonanol med bare 21 % utbytte.

Oppsummert kan man si at de kjente palladiumfosfankatalysatorene for telomerisasjonsreaksjoner av butadien med alkoholer ikke ga tilfredsstillende katalytiske
 10 svingetall. Teknisk tilstrebede produktiviteter på > 100000 er ikke eller knapt beskrevet med kjente systemer. Dermed skal det samtidig oppnås høye selektiviteter på $> 95\ %$ kjemo- og regioselektivitet for å oppnå en økologisk fordelaktig fremgangsmåte.

Karboksylsyrer er som alkoholer egnede nukleofiler i telomerisasjonsreaksjoner.
 15 Fra eddiksyre og butadien oppnås i gode utbytter de tilsvarende oktadienylderivater **1a**, **1b** og **2** hvor $R = Me-CO$, $X = O$ (DE 2 137 291). Forholdet mellom produktene **1/2** kan påvirkes over ligandene på palladium (D. Rose, H. Lepper, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 49, 473). Med trifenylfosfin som ligand ble det oppnådd et forhold på 4/1, ved anvendelse av tris(o-metylfenyl)fosfitt kunne forholdet styres til 17/1.
 20 Andre karboksylsyrer som pivalinsyre, benzosyre eller metakrylsyre men også dikarboksylsyrer lar seg på samme måte omsette med butadien.

Shell Oil har beskrevet en fremgangsmåte til fremstilling av α -olefiner i US 5 030 792 som bygger på telomerisasjonen av konjugerte diener med karboksylsyrer.

25 Telomerisasjonsreaksjoner hvor vann anvendes som nukleofil, er blant annet blitt grundig undersøkt av firma Kuraray (US 4 334 117, US 4 356 333, US 5 057 631). Dermed anvendes fosfiner, oftest vannløselige fosfiner, eller fosfoniumsalter (EP 0 296 550) som ligander. Bruken av vannløselige difosfiner som ligand beskrives i WO 98 08 794, og DE 195 23 335 beskytter omsetningen av alkadiener
 30 med vann i nærvær av fosfonitt eller fosfinittligander.

Telomerisasjonen av butadien med nukleofiler, som formaldehyd, aldehyder, ketoner, karbondioksid, svoveldioksid, sulfinsyre, β -ketoestere, β -diketoner, malonsyreestere, α -formylketoner og silaner er på samme måte blitt beskrevet.

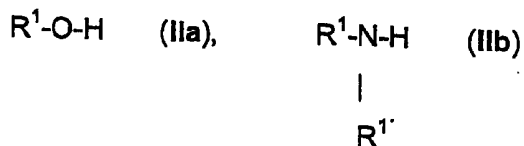
Mesteparten av arbeidene til telomerisasjon ble gjennomført med butadien.
 35 Reaksjonen er imidlertid også anvendelig for andre diener med konjugerte dobbeltbindinger. Dette kan man formelt betrakte som derivater av butadien, hvor hydrogenatomer erstattes med andre grupper. Av teknisk betydning er først og fremst isopren. Da isopren i nærvær av butadien er et usymmetrisk molekyl, dannes

det ved telomerisasjonen ytterligere isomerer (J. Beger, Ch. Duschek, H. Reichel, *J. Prakt. Chem.* **1973**, 315, 1077-89). Forholdet mellom disse isomerene påvirkes derved i betydelig grad ved typen nukleofil og også ved valget av ligander.

5 På grunn av den nevnte betydning av telomerisasjonsprodukter og problemene med den daværende kjente teknikken, er det et stort behov å komme frem til nye katalysatorsystemer for telomerisasjonsreaksjoner, som har kostnadsgunstige stabile ligander, som ikke har de samme ulempene som de kjente katalytiske fremgangsmåtene, som er egnet for den stortekniske gjennomføringen og som skaffer telomerisasjonsprodukter i høyt utbytte, katalysatorproduktivitet og renhet.

10 Denne oppgaven løses ved en fremgangsmåte til telomerisasjon av ikke-sykliske olefiner med minst to konjugerte dobbeltbindinger (**I**) eller blandinger som inneholder slike olefiner, med nukleofiler (**II**), hvor det som katalysator anvendes et palladiumkarbenkompleks.

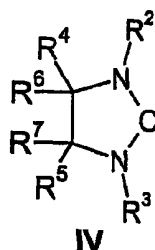
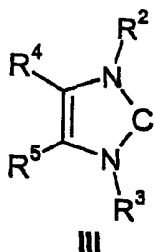
15 I en foretrukket utførelsesform anvendes som nukleofiler (**II**) forbindelser med den generelle formel (**IIa**) eller (**IIb**),



20 hvor R^1 , $\text{R}^{1'}$ uavhengig av hverandre er valgt fra hydrogen, en lineær, forgrenet eller syklisk C_1 til C_{22} -alkylgruppe, en alkenylgruppe, en alkinylgruppe, en karboksylsyregruppe eller en C_5 - C_{18} -arylgruppe, hvor disse grupper kan inneholde substituenten valgt fra gruppene -CN, -COOH, -COO-alkyl-(C_1 - C_8), -CO-alkyl-(C_1 - C_8), -aryl-(C_5 - C_{10}), -COO-aryl-(C_6 - C_{10}), -CO-aryl-(C_6 - C_{10}), -O-alkyl-(C_1 - C_8), -C-CO-alkyl-(C_1 - C_8), -N-alkyl₂-(C_1 - C_8), -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂

25 og hvor restene R^1 , $\text{R}^{1'}$ kan være kovalente bindinger som er bundet sammen med hverandre.

Som katalysator anvendes fortrinnsvis et palladiumkompleks med karbenligander med formlene (**III**) eller (**IV**),



5 hvor R² og R³ uavhengig av hverandre er en lineær, forgrenet eller syklisk C₁-C₂₄-alkylgruppe eller en C₅-C₁₈-arylgruppe og alkylgruppen og arylgruppen uavhengig av hverandre kan inneholde substituentene -CN, -COOH, COO-alkyl-(C₁-C₈), -CO-alkyl-(C₁-C₈), -aryl-(C₆-C₁₈), -alkyl-(C₁-C₂₄), -COO-aryl-(C₆-C₁₀), -CO-aryl-(C₆-C₁₀), -O-alkyl-(C₁-C₈), -O-CO-alkyl-(C₁-C₈), -N-alkyl₂-(C₁-C₈), -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂, ferrocenyl,

10 og hvor R⁴ til R⁷ uavhengig av hverandre er hydrogen, -CN, -COOH, -COO-alkyl-(C₁-C₈), -CO-alkyl-(C₁-C₈), -COO-aryl-(C₆-C₁₀), -CO-aryl-(C₆-C₁₀), -O-alkyl-(C₁-C₈), -O-CO-alkyl-(C₁-C₈), N-alkyl₂-(C₁-C₈), -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂ eller en lineær, forgrenet eller syklisk C₁-C₂₄-alkylgruppe eller C₆-C₁₈-arylgruppe og alkylgruppen og arylgruppen uavhengig av hverandre kan inneholde substituentene -CN, -COOH, -COO-alkyl-(C₁-C₈), -CO-alkyl-(C₁-C₈), -aryl-(C₆-C₁₀), -COO-aryl-(C₆-C₁₀), -CO-aryl-(C₆-C₁₀), -O-alkyl-(C₁-C₈), -O-CO-alkyl-(C₁-C₈), -N-alkyl₂-(C₁-C₈), -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂, og hvor
15 restene R⁴ og R⁵ også kan være del av en broforbindende alifatisk eller aromatisk ring.

I telomerisasjonen kan prinsipielt alle ikke-sykliske olefiner med minst to konjugerte dobbeltbindinger anvendes. Innenfor rammen av denne oppfinnelsen er
20 anvendelsen av 1,3-butadien og isopren (2-metyl-1,3-butadien) foretrukket. Derved kan de rene dienene og blandingene som inneholder disse dienene anvendes.

Som 1,3-butadien-inneholdende blandinger anvendes fortrinnsvis blandinger av 1,3-butadien med andre C₄-hydrokarboner og/eller C₅-hydrokarboner. Slike blandinger dannes f.eks. ved spaltings(krakkings)prosesser til produksjon av eten, hvor
25 raffinergasser, nafta, gassoljer, LPG (kondensert petroleumsgass), NGL (naturgassvæske), osv. omsettes. C₄-fraksjonene som dannes ved disse prosessene som biprodukt inneholder alt etter krakkingsprosess forskjellige mengder av 1,3-butadien. Typiske 1,3-butadienkonsentrasjoner i C₄-fraksjon, som de som oppnås fra en naftadampkrakker, ligger ved 20-70 % 1,3-butadien.

C₄-komponentene n-butan, i-butan, 1-buten, cis-2-buten, trans-2-buten og i-buten, som på samme måte er inneholdt i disse fraksjonene, forstyrrer ikke eller bare i svært liten grad omsetningen i telomerisasjonstrinnet.

- Disse med kumulerte dobbeltbindinger (1,2-butadien, allen, osv.) og alkiner, spesielt vinylacetylen, kan derimot virke som moderatorer i telomerisasjonsreaksjonen. Det er derfor fordelaktig først å fjerne C₄-alkinene og eventuelt 1,2-butadienet (DE 195 23 335). Dette kan, hvis mulig, skje over fysikalske prosesser som destillasjon eller ekstraksjon. På kjemisk måte kan alkinene reduseres over selektivhydrogenering til alkener eller alkaner og de kumulerte dienene til monoener. Fremgangsmåter for slike hydrogeneringer er teknikkens stand og f.eks. beskrevet i WO 98/12160, EP-A-0 273 900, DE-A-37 44 086 eller US 4 704 492.

- Som nukleofiler anvendes fortrinnsvis alle forbindelser som tilfredsstiller den generelle formel II. Eksempler på telogener ifølge den generelle formel II er
- vann,
 - monoalkoholer og fenoler som f.eks. metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, allylalkohol, butanol, oktanol, 2-etylheksanol, isononanol, benzylalkohol, sykloheksanol, syklopentanol, 2-metoksyetanol, fenol eller 2,7-oktadien-1-ol
 - dialkoholer som f.eks. etylenglykol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,2-butandiol, 2,3-butandiol og 1,3-butandiol
 - polyoler som f.eks. glyserin, glukose, sakkarose,
 - hydroksyforbindelser som f.eks. α -hydroksyeddiksyreester
 - karboksylsyrer som f.eks. eddiksyre, propansyre, butansyre, isobutansyre, benzosyre, 1,2-benzendikarboksylsyre, 1,3-benzendikarboksylsyre, 1,4-benzen dikarboksylsyre, 1,2,4-benzentrikarboksylsyre,
 - ammoniakk,
 - primære aminer som f.eks. metylamin, etylamin, propylamin, butylamin, oktylamin, 2,7-oktadienylamin, dodekylamin, anilin, etylendiamin eller heksametylendiamin
 - sekundære aminer som dimetylamin, dietylamin, N-metylanilin, bis(2,7-oktadienyl)amin, disykloheksylamin, metylsykloheksylamin, pyrrolidin, piperidin, morfolin, piperazin eller heksametylenimin.

- Telogener som selv kan oppnås over en telomerisasjonsreaksjon, kan anvendes direkte eller kan dannes in-situ. Således kan f.eks. 2,7-oktadien-1-ol dannes in-situ fra vann og butadien i nærvær av telomerisasjonskatalysator, 2,7-oktadienylamin fra ammoniakk og 1,3-butadien, osv.

Spesielt foretrukne anvendte telogener er vann, metanol, etanol, n-butanol, allylalkohol, 2-metoksyetanol, fenol, etylenglykol, 1,3-propandiol, glyserin, glukose, sakkarose, eddiksyre, butansyre, 1,2-benzendikarboksylsyre, ammoniakk, dimetylamin og dietylamin.

- Som løsningsmiddel anvendes generelt den anvendte nukleofilen, når den ved reaksjonsbetingelser foreligger som væske. Det kan imidlertid også anvendes andre løsningsmidler. Det anvendte løsningsmidlet skal derved hovedsakelig være inert. Fortrinnsvis skjer tilsetningen av løsningsmidler ved anvendelse av nukleofiler, som
- 5 under reaksjonsbetingelser foreligger som faststoffer, eller ved produkter, som under reaksjonsbetingelsene ville dannes som faststoffer. Egnede løsningsmidler er blant annet alifatiske, sykloalifatiske og aromatiske hydrokarboner som f.eks. C₃-C₂₀-alkaner, blandinger av lavere-alkaner (C₃-C₂₀), sykloheksan, syklooktan, etylsykloheksan, alkener og polyener, vinylsykloheksen, 1,3,7-oktatrien, C₄-
- 10 hydrokarbonene fra krakkings-C₄-fraksjoner, benzen, toluen og xylen; polare løsningsmidler som f.eks. tertiære og sekundære alkoholer, amider som f.eks. acetamid, dimetylacetamid og dimetylformamid, nitriler som f.eks. acetonitril og benzonitril, ketoner som f.eks. aceton, metylisoetylketon og dietylketon; karboksylsyreester som f.eks. eddiksyreetyler, eter som f.eks. dipropyleter,
- 15 dietyleter, dimetyleter, metylloktyleter, 3-metoksyoktan, dioksan, tetrahydrofuran, anisol, alkyl- og aryleter av etylenglykol, dietylenglykol og polyetylenglykol og andre polare løsningsmidler som f.eks. sulfolan, dimetylsulfoksid, etylenkarbonat, propylenkarbonat og vann. Ioniske væsker, f.eks. imidazolium eller pyridinium-salter, kan også anvendes som løsningsmiddel.
- 20 Løsningsmidlene kan anvendes alene eller som blandinger av forskjellige løsningsmidler.

- Temperaturen som telomerisasjonsreaksjonen utføres ved ligger mellom 10 og 180°C, fortrinnsvis mellom 30 og 120°C, spesielt foretrukket mellom 40 og 100°C. Reaksjonstrykket er 1-300 bar, fortrinnsvis 1-120 bar, spesielt foretrukket 1-64 bar
- 25 og helt spesielt foretrukket 1-20 bar.

Essensielt for den oppfinneriske fremgangsmåten er det at telomerisasjonsreaksjonen gjennomføres med katalysatorer på basis av palladiumkomplekser med karbenligander.

- Eksempler på karbenligander som tilsvare de generelle formlene **III** eller **IV**, og
- 30 komplekser som er inneholdt slike ligander er allerede beskrevet innen faglitteraturen (W.A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162; V.P.W. Böhm, C.W.K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186; DE 44 47 066).

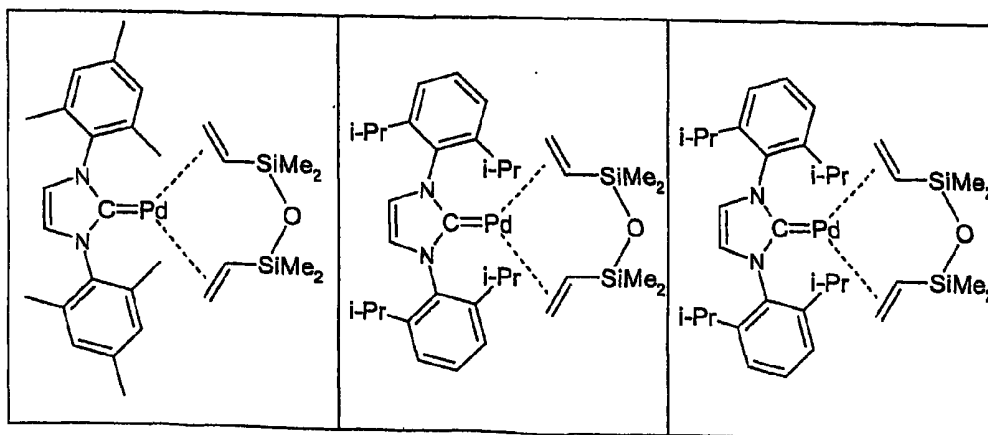
- Innenfor rammen av denne oppfinnelsen forstås under karbenligander både frie
- 35 karbener, som kan fungere som ligand, og karbener koordinert på palladium.

Katalysatormetallet palladium som under reaksjonsbetingelser danner de aktive katalysatorene, kan på forskjellige måter innføres i prosessen.

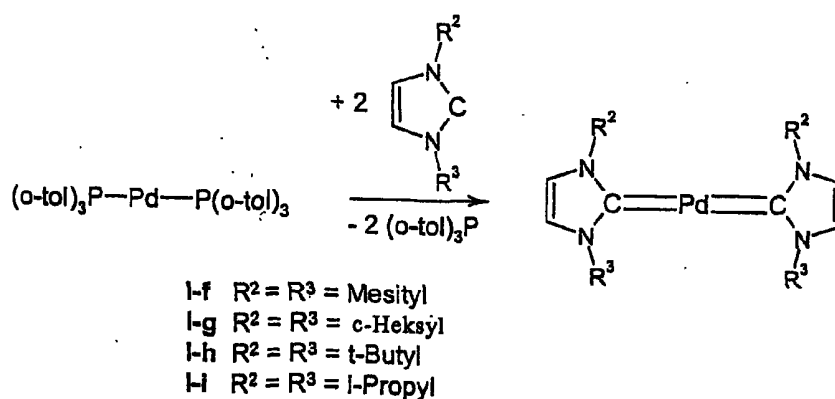
- a) Som palladium-karbenkomplekser, hvor palladiumet fortrinnsvis foreligger i oksidasjonstrinn (II) eller (0).
- b) I form av palladiumforstadier hvorfra katalysatorene dannes in-situ.

Til a)

- 5 Eksempler er palladium(0)karben-olefin-komplekser, palladium(0)dikarben-komplekser og palladium(II)dikarbenkomplekser, palladium(0)karben-1,6-dien-komplekser. Som 1,6-dien kan f.eks. diallylamin, 1,1'-divinyltetrametyldisiloksan, 2,7-oktadienyleter eller 2,7-oktadienaminer fungere. Videre eksempler viser de etterfølgende formler I-a til I-e.



5

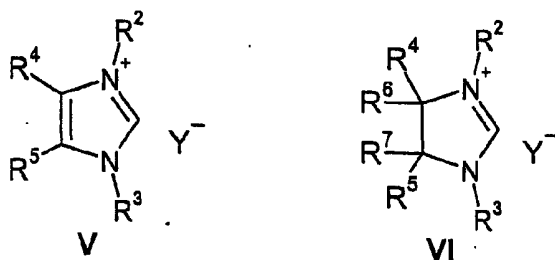


Til b)

- Som palladiumforstadier kan f.eks. anvendes: palladium(II)acetat, palladium(II)klorid, palladium(II)bromid, litiumtetraklorpalladat, palladium(II)acetylacetonat, palladium(0)-dibenzylidenaceton-komplekser, palladium(II)propionat, palladium(II)kloridbisacetonitril, palladium(II)-bistrifenyfosfandiklorid, palladium(II)kloridbisbenzonitril, bis(tri-o-tolylfosfin)-palladium(0) og videre palladium(0)- og palladium(II)-komplekser.

- Karbenene ifølge de generelle formlene III og IV anvendes i form av frie karbener eller som metallkomplekser eller produseres in-situ fra karbenforstadier.

Som karbenforstadier er f.eks. salter av karbener ifølge de generelle formlene V og VI egnet,



- hvor $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ har den samme betydning som i formler III og IV og Y står for en enkelt ladet anionisk gruppe eller tilsvarende støkiometrien som er proporsjonal med en flerladet anionisk gruppe.

Eksempler på Y er halogenider, hydrogensulfat, sulfat, alkylsulfater, arylsulfater, borater, hydrogenkarbonat, karbonat, alkylkarboksylater, arylkarboksylater.

- Fra saltene av karbener kan de tilsvarende karbener frigjøres f.eks. ved omsetning med en base.

Konsentrasjonen av katalysatoren, formelt angitt i ppm (masse) på palladiummetall med hensyn til totalmassen, er 0,01 ppm til 1000 ppm, fortrinnsvis 0,5-100 ppm, og spesielt foretrukket 1-50 ppm.

Forholdet [mol/mol] mellom karben og Pd er 0,01:1 til 250:1, fortrinnsvis 1:1 til 100:1, og spesielt foretrukket 1:1 til 50:1. Ved siden av karbenligandene kan det i reaksjonsblandingen foreligge ytterligere ligander, f.eks. fosforligander som trifenyldfosfin.

På grunn av katalysatoraktivitetene og -stabilitetene er det ved den oppfinneriske fremgangsmåten mulig å anvende ekstremt små mengder av katalysator. Ved siden av en fremgangsmåte hvor katalysatoren igjen anvendes, åpner det også for muligheten til ikke å resirkulere katalysatoren. Begge varianter er allerede beskrevet i patentlitteraturen (WO 90/13531, US 5 254 782, US 4 642 392).

Ofte er det fordelaktig å gjennomføre telomerisasjonsreaksjonen i nærvær av baser. Fortrinnsvis anvendes basiske komponenter med en pK_b -verdi som er mindre enn 7, spesielt forbindelser valgt fra gruppene aminer, alkalimetallsalter, jordalkalimetallsalter.

Som basiske komponenter er f.eks. aminer som trialkylaminer egnet, som kan være alisykliske og/eller åpenkjedede, amider, alkali- og/eller jordalkalisalter av alifatisk og/eller aromatiske karboksylsyre, som acetater, propionater, benzoater respektivt tilsvarende karbonater, hydrogenkarbonater, alkoholater av alkali- og/eller jordalkaligrunnstoffer, fosfater, hydrogenfosfater og/eller hydroksider, fortrinnsvis av litium, natrium, kalium, kalsium, magnesium, cesium, ammonium- og fosfoniumforbindelser. Hydroksider av alkali- og jordalkalimetaller og metallsalter av nukleofil ifølge den generelle formel II er foretrukket som tilsetning

Generelt anvendes de basiske komponentene mellom 0,01 mol% og 10 mol% (med hensyn til olefinet), fortrinnsvis mellom 0,1 mol% og 5 mol% og helt spesielt foretrukket mellom 0,2 mol% og 1 mol%.

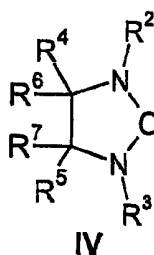
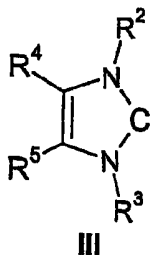
I den oppfinneriske fremgangsmåten er forholdet [mol/mol] mellom anvendt dien og nukleofil 1:100 til 100:1, foretrukket 1:50 til 10:1, og spesielt foretrukket 1:10 til 2:1.

Den oppfinneriske fremgangsmåten kan drives kontinuerlig eller diskontinuerlig og er ikke begrenset til anvendelsen av bestemte reaktortyper. Eksempler på reaktorer hvor reaksjonen kan gjennomføres, er røretankreaktor, røretankkaskade, strømningsrør og sløfereaktor. Kombinasjoner av forskjellige reaktorer er også mulig, f.eks. en røretankreaktor med etterinnkoblet strømningsrør.

Ved den oppfinneriske fremgangsmåten anvendes først karbenligander ved telomerisasjonsreaksjoner. På overraskende måte overgår de oppfinneriske

katalysatorene de kjente palladium-fosfan-katalysatorene så vel i selektivitet som produktivitet. Ved den oppfinneriske fremgangsmåten kan f.eks. ved telomerisasjonen av butadien med alkoholer uten problemer realiseres katalytiske svingeverdier (TON) i størrelsesordenen på 200000 og mer.

- 5 Oppsummert vedrører derved foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte til telomerisering av ikke-sykliske olefiner, som er kjennetegnet ved at det anvendes ikke-sykliske olefiner med minst to konjugerte dobbeltbindinger (I) eller blandinger, som inneholder slike olefiner, med nukleofiler (II), hvor det som katalysator anvendes et palladiumkarbenkompleks med karbenligander av formelne
- 10 (III) eller (IV),



- hvor R² og R³ uavhengig av hverandre er en lineær, forgrenet eller syklisk C₁-C₂₄-alkylgruppe eller en C₅-C₁₈-arylgruppe, hvor alkylgruppen og arylgruppen uavhengig av hverandre kan inneholde substituentene -CN, -COOH, COO-alkyl-
- 15 (C₁-C₈), -CO-alkyl-(C₁-C₈), -aryl-(C₆-C₁₈), -alkyl-(C₁-C₂₄), -COO-aryl-(C₆-C₁₀), -CO-aryl-(C₆-C₁₀), -O-alkyl-(C₁-C₈), -O-CO-alkyl-(C₁-C₈), -N-alkyl₂-(C₁-C₈), -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂, ferrocenyl,

- og hvor R⁴ til R⁷ uavhengig av hverandre er hydrogen, -CN, -COOH, -COO-alkyl-(C₁-C₈), -CO-alkyl-(C₁-C₈), -COO-aryl-(C₆-C₁₀), -CO-aryl-(C₆-C₁₀), -O-alkyl-
- 20 (C₁-C₈), -O-CO-alkyl-(C₁-C₈), N-alkyl₂-(C₁-C₈), -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂ eller en lineær, forgrenet eller syklisk C₁-C₂₄-alkyl- eller C₆-C₁₈-arylgruppe og alkylgruppen og arylgruppen uavhengig av hverandre kan inneholde substituentene -CN, -COOH, -COO-alkyl-(C₁-C₈), -CO-alkyl-(C₁-C₈), -aryl-
- 25 (C₆-C₁₀), -COO-aryl-(C₆-C₁₀), -CO-aryl-(C₆-C₁₀), -O-alkyl-(C₁-C₈), -O-CO-alkyl-(C₁-C₈), -N-alkyl₂-(C₁-C₈), -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂, og hvor restene R⁴ og R⁵ også kan være del av en broforbindende alifatisk eller aromatisk ring.

De følgende eksemplene skal belyse oppfinnelsen nærmere uten å begrense patentsøknadens beskyttelsesområde.

Eksempler

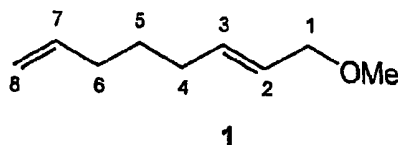
Generell arbeidsforskrift: til telomerisasjon av butadien med metanol:

- I et 100 ml Schlenk-rør løses under beskyttelsesgass en tilsvarende mengde katalysator (mellom 0,01 og 0,0001 mol%) i 56 g (1,75 mol) metanol. Løsningen blandes med 5 mmol trietylamin eller natriumhydroksid. Deretter suges reaksjonsløsningen inn i evakuert autoklav, autoklaven kjøles til $T < -10^{\circ}\text{C}$ og butadien innkondenseres (mengdebestemmelse ved massetap i butadienmateflaske). Autoklaven oppvarmes til reaksjonstemperatur og etter reaksjonen avkjøles den til romtemperatur. Uomsatt butadien kondenseres tilbake i en kjølefelle kjølt med tørris. Fra masseøkningen av reaksjonsløsningen bestemmes omsetningen. Til isolering av produktet destilleres løsningen i vakuum.

GC-analyse: Reaksjonsløsningen ble blandet med 5 ml isooktan (a) eller 5 ml dietylglykoldimetyleter (b) (GC-standard).

15 2,7-oktadienyl-1-metyleter:

GC (kolonne HP 5/30 m, temp.-program: 35°C , 10 min., med $8^{\circ}\text{C min.}^{-1}$ på 280°C , inj.: 250°C , konst. strømming, a). $t_{\text{R}}(\text{vinylsykloheksen}) = 12,3 \text{ min.}$, $t_{\text{R}}(\text{oktatrien}) = 11,6 \text{ min.}$ og $11,7 \text{ min.}$, $t_{\text{R}}(1) = 19 \text{ min.}$, $t_{\text{R}}(\text{isooktan}) = 4,5 \text{ min.}$



20 **¹H NMR** (CDCl_3 , 400 MHz)

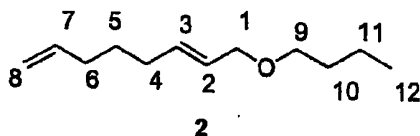
$\delta = 1,39$ (kvint, $^3J_{5,4} \text{ og } 6 = 8 \text{ Hz}$, 2H, 5-H), $1,9$ (m, 4H, 4-H og 6-H), $3,2$ (s, 3H, OCH_3), $3,7$ (d, $^3J_{1,2} = 6 \text{ Hz}$, 2H, 1-H), $4,75\text{--}4,9$ (m, 2H, 8-H), $5,35\text{--}5,45$ (m, 1H, 7-H), $5,5\text{--}5,7$ (m, 2H, 2-H og 3-H).

¹³C NMR (CDCl_3 , 100 MHz):

- 25 $\delta = 28,6$ (C-5), $32,0$ (C-4), $33,5$ (C-6), $57,9$ (OCH_3), $73,5$ (C-1), $114,9$ (C-8), $126,9$ (C-2), $134,8$ (C-3), $138,8$ (C-7).

2,7-oktadienyl-1-butyleter:

- GC** (kolonne HP 5/30 m, temp.-program: 35°C , 10 min., med $8^{\circ}\text{C min.}^{-1}$ på 280°C , inj.: 250°C , konst. strømming, b). $t_{\text{R}}(\text{vinylsykloheksen}) = 12 \text{ min.}$, $t_{\text{R}}(\text{oktatrien}) = 11,6 \text{ min.}$ og $11,7 \text{ min.}$, $t_{\text{R}}(2) = 24,1 \text{ min.}$, $t_{\text{R}}(\text{diglyme}) = 17,1 \text{ min.}$



^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz)

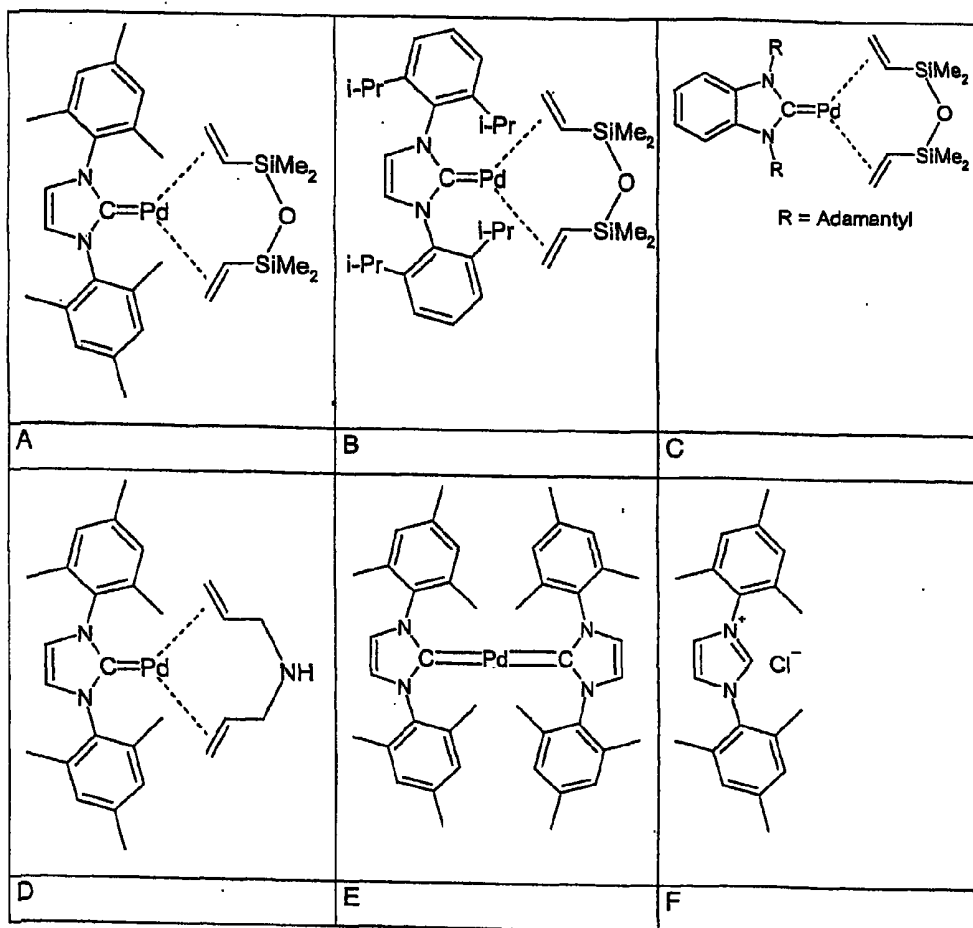
- 5 $\delta = 0,75$ (t, $J = 7,3$ Hz, 3H, 12-H), 1,25 (seksst., $J = 7,1$ Hz, 2H, 11-H), 1,39 (q, $^3J_{5,4}$ og $6 = 7$ Hz, 2H, 5-H), 1,42 (kvint., $J = 7,1$ Hz, 2H, 10-H), 1,9 (m, 4H, 4-H og 6-H), 3,26 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, 9-H), 3,7 (dd, $J = 6$ Hz, $J = 1$ Hz, 2H, 1-H), 4,76-4,9 (m, 2H, 8-H), 5,36-5,45 (m, 1H, 7-H), 5,5-5,7 (m, 2H, 2-H og 3-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz):

- 10 $\delta = 13,6$ (C-12), 19,1 (C-11), 28,05 (C-5), 31,4 (C-10), 31,6 (C-4), 32,9 (C-6), 69,1 (C-9), 71,3 (C-1), 114,3 (C-8), 126,7 (C-2), 133,5 (C-3), 138,2 (C-7).
- MS m/z (%): 182 [M^+] (1,4), 139 (4,3), 126 (10,6), 108 (24), 101 (3,9), 97 (11), 93 (27), 82 (35), 67 (72), 57 (100); HRMS: beregnet for $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$: 182,16707, funnet: 182,16460

Sammenligningseksempler 1-17:

- 15 Telomerisasjonen skjedde analogt med den generelle arbeidsforskriften til telomerisasjon av butadien med metanol som alkohol. Ved anvendelse av andre alkoholer ble massen av alkohol bibeholdt og mengden av butadien, katalysator osv. tilsvarende angivelsene i tabellene ble tilpasset. Som palladiumforbindelser ble kompleksene A-E tilsatt. Som base ble anvendt natriumhydroksid, og reaksjonstiden var 16 timer.



Eksempel 18 - Syntese av palladiumkomplekset E

Til en suspensjon av 1 g bis(tri-*o*-tolylfosfin)palladium(0) i 20 ml toluen får man en løsning av fra 915 mg 1,3-dimesitylimidazolin-2-yliden løst i 20 ml toluen.

- 5 Reaksjonsblandingen røres ved romtemperatur noen timer og deretter fjernes løsningsmidlet i vakuum. Etter vasking av resten med heksan (3 x 10 ml) og tørking i vakuum oppnår man komplekset E, som uten ytterligere rensing ble anvendt i telomerisasjonsreaksjoner.

Utbytte 65 %, ^{13}C NMR (C_6D_3 , 100 MHz): $\delta = 186,2$ (Pd-CN2).

10 Eksempler 19-20

Katalysatoren genereres in-situ fra et palladiumforstadium og karbenforstadium F [$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ = palladium(II)acetat, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ = di(dibenzylidineton)-palladium(0)]. Forbindelse F kan oppnås over kjente forskrifter (f.eks. WO 0001739) og er også kommersielt oppnåelig (Strem).

- 15 Telomerisasjonen forløp ifølge den generelle arbeidsforskriften til telomerisasjon av butadien med metanol. Som base ble anvendt natriumhydroksid, og reaksjonstiden var 16 timer.

Nr.	Nukleofil	Nu/Butadien [mol/mol]	Katalysator	Pd [mol%]	Base [mol%]	Temp. [°C]	n+iso Telomer [%]	n : iso [%]:[%]	OT+OD+VCH [%]	TON
1	MeOH	1:2	A	0,01	1	90	≥ 98	96,5:3,5	1,8	>9 800
2	MeOH	1:2	A	0,001	1	90	≥ 98	97,3:2,7	1,2	>88 000
3	MeOH	1:2	A	0,001	1	50	56,5	98,8:1,2	-	56 500
4	MeOH	1:2	A	0,0003	1	90	77	98,2	1,8	256 667
5	BuOH	1:2	A	0,001	1	90	91	98,1:1,9	3,5	91 000
6	BuOH	1:2	A	0,0003	1	90	70	97,2:2,8	4,2	233 333
7	EtOH	1:2	A	0,0003	1	90	75	97,3	2,4	250 000
8	MeOH	1:1	A	0,001	1	70	87	98,2:1,8	0,8	87 000
9	2-EtOH	1:2	A	0,0003	1	90	87	99,1	1,8	290 000
10	MeOH	1:2	B	0,0003	1	90	81	98,2:1,8	1,5	270 000
11	MeOH	1:2	C	0,0003	1	90	90	97,2:2,8	2,2	300 000
12	MeOH	1:2	D	0,0003	1	90	75	97,5:2,5	2,4	250 000
13	MeOH	1:2	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃	0,001	1	90	79	92,2:7,8	9,2	79000
14	MeOH	1:2	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃	0,0003	1	90	74	93,7	9,5	246666
15	BuOH	1:2	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃	0,001	1	90	16,7	94,6	31,2	16700
16	MeOH	1:2	E	0,001	1	90	90	97,4:2,6	1,8	90000
17	MeOH	1:2	E	0,0003	1	90	76,3	97,6:2,4	2,5	254000
19	MeOH	1:2	Pd(OAc) ₂ /3 F	0,001	1	90	86	97,3:2,7	1,3	86000
20	MeOH	1:2	Pd(dba) ₃ /3 F	0,001	1	90	94,7	97,2:2,8	1,5	94700

Nu = nukleofil

n + iso = sum mellom produkt 1 + 2

n : iso = forhold mellom produkt 1 og 2

OT = oktatrien

OD = oktadien

VCH = vinylsykloheksen

TON = svingetall

Eksempler 21-22

I et 100 ml Schlenk-rør løses under beskyttelsesgass 70,6 g (0,75 mol) fenol og den tilsvarende mengden av katalysator A (mol% Pd regnet på mol butadien) i 70 ml tetrahydrofuran. Som base tilsettes natriumfenolat, 1 mol% regnet på den anvendte mengden av fenol. Deretter suges reaksjonsløsningen inn i evakuert autoklav, og autoklaven kjøles til $T < -10^{\circ}\text{C}$ og butadien innkondenseres (mengdebestemmelse ved massetap i butadienmateflasken). Molforholdet mellom fenol og butadien var 2 til 1.

Autoklaven oppvarmes til 90°C og avkjøles etter 16 timer til romtemperatur. Uomsatt butadien kondenseres tilbake i en kjølefelle kjølt med tørris. Fra masseøkningen av reaksjonsløsningen bestemmes omsetningen. Til isolering av produktet destilleres løsningen i vakuum.

Nr.	Base	Pd[mol%]	n+iso Telomer [%]	n : iso [%]:[%]	OT + VCH [%]	TON
21	NaOPh	0,005	56	89:11	1,3	11200
22	NaOPh	0,001	6,4	95:5	3,4	6400

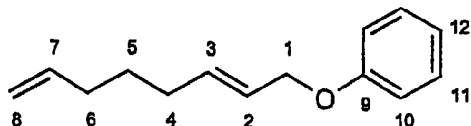
2,7-oktadienyl-1-fenyleter:

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz)

$\delta = 1,8$ (kvin, $J = 7,5$, 5-H), 2,3-2,4 (m, 4H, 4-H og 6-H), 4,74 (d,d, $J = 5,5$, $J = 1,2$ H, 1-H), 5,2-5,35 (m, 2H, 8-H), 5,9-6,2 (m, 3H, 7-H, 2-H, 3-H), 7,18-7,21 (m, 3H, 10-H, 12-H), 7,5-7,6 (m, 2H, 11-H)

^{13}H NMR (CDCl_3 , 100 MHz):

$\delta = 28,0$ (C-5), 31,6 (C-4), 33,0 (C-6), 68,4 (C-1), 114,53 (C-8), 120,5 (C-11), 125,1 (C-2), 129,1 (C-12), 129,2 (C-10), 134,8 (C-3), 138,3 (C-7), 158,5 (C-9)
MS m/z (%): $[\text{M}^+]$ 202 (2,5), 108 (9,9), 94 (100), 79 (11), 67 (55), 58 (11), 55 (24), 43 (40), HRMS: beregnet for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$: 202,13577, funnet: 202,13485

**Eksempel 23**

Telomerisasjonen skjedde analogt med den generelle arbeidsforskriften til telomerisasjon av butadien med metanol. Som palladiumforbindelse ble kompleks A tilsatt. Som base ble natriumisopropylat, 1 mol%, anvendt. Reaksjonstiden var 16 timer ved 90°C , og molforholdet mellom i-propanol og butadien var 2 til 1.

Nr.	Katalysator	Pd [mol%]	n+iso telomer [%]	n:iso [%]:[%]	OT+VCH [%]	TON
23	<u>A</u>	0,005	72,5	82:18	26,5	14500

2,7-oktadienyl-1-isopropyleter:

GC (kolonne HP 5/30 m, temp.-program: 35°C, 10 min., med 8°C min.⁻¹ på 280°C, inj.: 250°C, konst. strømning, b). t_R (vinylsykloheksen) = 12 min., t_R (oktatrien) = 11,6 min. og 11,7 min., t_R (2) = 19,2 min., t_R (1) = 16,51, t_R (diglyme) = 17,1 min.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz)

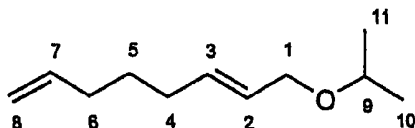
δ = 1,05 (d av s, 6H, 10-H, 11-H), 1,4 (kvint, J = 7,5 Hz, 2H, 10-H), 1,9 (m, 4H, 4-H og 6-H), 3,5 (sept., J = 6,1 Hz, 2H, 9-H), 3,82 (dd, J = 6,2 Hz, J = 1 Hz, 2H, 1-H), 4,76-4,9 (m, 2H, 8-H), 5,36-5,45 (m, 1H, 7-H), 5,5-5,75 (m, 2H, 2-H og 3-H).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ = 21,7 (C-11, C-10), 27,9 (C-5), 31,3 (C-4), 32,9 (C-6), 69,1 (C-9), 70,8 (C-1), 114,8 (C-8), 127,7 (C-2), 133,5 (C-3), 138,7 (C-7).

MS m/z (%): [M⁺] 168(0,11), 126 (12,5), 109 (30,6), 97 (13), 93 (25), 82 (68), 67 (95), 55 (76), 43 (100)

EA: beregnet for C₁₁H₂₀O: C: 78,51, H: 11,98, funnet: C: 78,56, H: 11,95



Eksempel 24 - Syntese av 1,3-bis(2,4,6-trimetyl-fenyl)imidazolium-tosylat (G)

1,5 g (4,4 mmol) 1,3-bis(2,4,6-trimetyl-fenyl)imidazoliumklorid (**F**) blandes i 10 ml absolutt MeOH løst med 0,854 g (4,4 mmol) natriumtosylat. Etter fullstendig oppløsning (magnetrrøring) av natriumtosylatet innsnevres i vakuum til ca. 3 ml løsningsvolum og det tilsettes 50 ml aceton. Det røres i 2 timer ved 40°C, det utfelte natriumklorid frasepareres og løsningen innsnevres til ca. 10 ml i vakuum. Etter 24 h frafiltreres de utfelte hvite krystallene og vaskes med 5 ml aceton og tørkes i vakuum. Utbyttet er 1,9 g (90 %). M = 476,63 g/mol. Over disse omsaltingsmetodene kan kloridanionet også utveksles mot diverse andre anioner, f.eks. karboksylatanioner.

¹H NMR (δ [ppm], J[Hz], MeOH-d₄): 2,17 s (12H), 2,29 s (3H), 2,34 s (6H), 3,92 s (2H), 7,1 d (2H, J = 8,5), 7,13 s (4H), 7,6 d (2H, J = 8,5), 8,1 s (2H)

¹³C-NMR (δ [ppm], MeOH-d₄): 143,1 s, 140,4 s, 138,1 s, 133,6 s, 133,6 s, 130,1 s, 128,6 s, 127,3 s, 124,9 s, 124,1 s

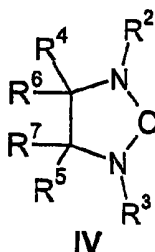
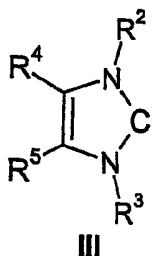
Eksempler 25-28

5 Telomerisasjonen skjedde analogt med den generelle arbeidsforskriften til telomerisasjon av butadien med metanol. Det ble anvendt 15,0 g 1,3-butadien, 17,8 g metanol, 0,00127 g tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) og 0,11 g natriumhydroksid. Som ligander ble anvendt 1,3-bis(2,4,6-trimetyl-fenyl)imidazolium-klorid (F) og 1,3-bis(2,4,6-trimetyl-fenyl)imidazolium-tosylat (G). Reaksjoner ble gjennomført ved 50°C og 90°C, og reaksjonstiden var 16 timer.

Nr.	Ligand	Ligand/Pd [mol/mol]	Temp. [°C]	Utbytte n+iso telomer [%]	n:iso [%]:[%]	Utbytte OT+VCH [%]
25	F	4/1	50	29,6	98,5:1,5	0,3
26	G	4/1	50	35,0	98,5:1,5	0,3
27	F	2/1	90	94,3	97,5:2,5	1,4
28	G	2/1	90	92,0	97,6:2,4	1,0

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte til telomerisering av ikke-sykliske olefiner, karakterisert ved at det anvendes ikke-sykliske olefiner med minst to konjugerte dobbeltbindinger (I) eller blandinger, som inneholder slike olefiner, med nukleofiler (II), hvor det som katalysator anvendes et palladiumkarbenkompleks med karbenligander av formlene (III) eller (IV),

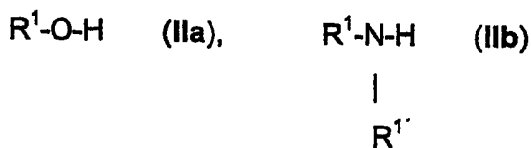


- hvor R² og R³ uavhengig av hverandre er en lineær, forgrenet eller syklisk C₁-C₂₄-alkylgruppe eller en C₅-C₁₈-arylgruppe, hvor alkylgruppen og arylgruppen uavhengig av hverandre kan inneholde substituentene -CN, -COOH, COO-alkyl-(C₁-C₈), -CO-alkyl-(C₁-C₈), -aryl-(C₆-C₁₈), -alkyl-(C₁-C₂₄), -COO-aryl-(C₆-C₁₀), -CO-aryl-(C₆-C₁₀), -O-alkyl-(C₁-C₈), -O-CO-alkyl-(C₁-C₈), -N-alkyl₂-(C₁-C₈), -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂, ferrocenyl,

- og hvor R⁴ til R⁷ uavhengig av hverandre er hydrogen, -CN, -COOH, -COO-alkyl-(C₁-C₈), -CO-alkyl-(C₁-C₈), -COO-aryl-(C₆-C₁₀), -CO-aryl-(C₆-C₁₀), -O-alkyl-(C₁-C₈), -O-CO-alkyl-(C₁-C₈), N-alkyl₂-(C₁-C₈), -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂ eller en lineær, forgrenet eller syklisk C₁-C₂₄-alkyl- eller C₆-C₁₈-arylgruppe og alkylgruppen og arylgruppen uavhengig av hverandre kan inneholde substituentene -CN, -COOH, -COO-alkyl-(C₁-C₈), -CO-alkyl-(C₁-C₈), -aryl-(C₆-C₁₀), -COO-aryl-(C₆-C₁₀), -CO-aryl-(C₆-C₁₀), -O-alkyl-(C₁-C₈), -O-CO-alkyl-(C₁-C₈), -N-alkyl₂-(C₁-C₈), -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂, og hvor restene R⁴ og R⁵ også kan være del av en broforbindende alifatisk eller aromatisk ring.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at som nukleofiler anvendes slike valgt fra gruppen av vann, alkoholer, fenoler, polyoler, karboksylsyre, ammoniakk, primære eller sekundære aminer.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at som nukleofiler (II) anvendes forbindelser med generell formel (IIa) eller (IIb),



- hvor R^1 , $\text{R}^{1'}$ uavhengig av hverandre er valgt fra hydrogen, en lineær, forgrenet eller syklisk C_1 til C_{22} -alkylgruppe, en alkenylgruppe, en alkynylgruppe, en karboksylsyregruppe eller en C_5 - C_{18} -arylgruppe, hvor disse grupper kan inneholde
- 5 substituenten valgt fra gruppene -CN, -COOH, -COO-alkyl-(C_1 - C_8), -CO-alkyl-(C_1 - C_8), -aryl-(C_5 - C_{10}), -COO-aryl-(C_6 - C_{10}), -CO-aryl-(C_6 - C_{10}), -O-alkyl-(C_1 - C_8), -C-CO-alkyl-(C_1 - C_8), -N-alkyl₂-(C_1 - C_8), -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂, og hvor restene R^1 , $\text{R}^{1'}$ kan være sammenkoblet med hverandre over kovalente bindinger.
- 10 4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3, karakterisert ved at som ikke-syklisk olefin anvendes 1,3-butadien eller isopren.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 1-4, karakterisert ved at 1,3-butadien i blanding med andre C4-hydrokarboner eller C5-hydrokarboner anvendes.
- 15 6. Fremgangsmåte ifølge krav 1-5, karakterisert ved at som løsningsmiddel anvendes nukleofilen (II) eller inert organisk løsningsmiddel eller blandinger av samme.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 1-6, karakterisert ved at reaksjonen utføres ved temperaturer på 10-180°C og et trykk på 1-300 bar.
- 20 8. Fremgangsmåte ifølge krav 1-7, karakterisert ved at forholdet mellom karbenligand og Pd [mol/mol] er 0,01:1 til 250:1.
9. Fremgangsmåte ifølge krav 1-8, karakterisert ved at palladiumkarbenkomplekset anvendes som isolert kompleks.
- 25 10. Fremgangsmåte ifølge krav 1-9, karakterisert ved at palladiumkarbenkomplekset under telomerisasjonsreaksjonen anvendes in-situ.
- 30 11. Fremgangsmåte ifølge krav 1-10, karakterisert ved at reaksjonen tilsettes katalytiske mengder av en basiskomponent med en pK_b -verdi < 7.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 1-11,
karakterisert ved at som basiske komponenter anvendes forbindelser
valgt fra gruppen aminer, alkalimetallsalter, jordalkalimetallsalter eller blandinger
av samme.
- 5 13. Fremgangsmåte ifølge krav 1-12,
karakterisert ved at de basiske komponentene anvendes i mengder på
0,01-10 mol% med hensyn til olefinforbindelsen.
- 10 14. Fremgangsmåte ifølge krav 1-13,
karakterisert ved at palladiumkonsentrasjonen i reaksjonsblandingen er
0,01-1000 ppm.