

(19)



REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer: **AT 406 830 B**

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 344/99  
(22) Anmeldetag: 02.03.1999  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.02.2000  
(45) Ausgabetag: 25.09.2000

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **B01J 31/06**  
C07B 43/00, 37/00

(73) Patentinhaber:  
BUCHMEISER MICHAEL RUDOLF MAG. DR.  
A-6020 INNSBRUCK, TIROL (AT).

### (54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PALLADIUM-KATALYSATOREN

AT 406 830 B

(57) Verfahren zur Herstellung von Palladium-Katalysatoren durch Polymerisation eines mit einem zur Komplexierung von Palladium geeigneten Liganden L substituierten Alkins oder einer mit einem zur Komplexierung von Palladium geeigneten Liganden L substituierten cyclischen Verbindung R auf der Basis eines Norborn-2-ens, Norbornadiens, 7-Oxanorborn-2-ens, Cyclobutens, Cyclopentens, Dicyclopentadiens, Cyclooctens, Cyclooctadiens, Cyclooctatriens, oder eines Cyclooctatetraens mittels Metathesepolymerisation, wobei die Komplexierung des Palladiums vor oder nach der Polymerisation stattfinden kann.

Übergangsmetallkatalysierte Synthesemethoden haben in den letzten Jahren enorm an Bedeutung gewonnen. Gerade auf dem Gebiet der Palladium-katalysierten C-C-Verknüpfung von Arylhalogeniden mit terminalen Alkenen (Heck-Kupplung) und der Palladium-katalysierten Aminierung von Arylhalogeniden wurden große Fortschritte erzielt. Aufgrund der mit der Herstellung heterogener Systeme verbundenen Probleme (schlechte Reproduzierbarkeit in der Herstellung, geringe Menge an gebundenem Katalysator, chemisch Instabilität) existieren keine Angaben über effiziente heterogene Systeme. Die vorliegende Erfindung beschreibt nun die Herstellung neuer heterogener Palladium-Katalysatoren mittels Metathese Polymerisation. Diese Polymerisationstechnik gestattet die Polymerisation funktioneller Monomere und erlaubt somit eine einfache, ökonomische und reproduzierbare Funktionalisierung verschiedenster Trägermaterialien. Desweiteren können in diesem Herstellungsverfahren auch Liganden verwendet werden, die bis dato nicht oder nur schwer zu heterogenisieren waren. Die Liganden unterliegen im Verlauf der Heterogenisierung im Gegensatz zu klassischen Methoden keiner Transformation und sind somit hinsichtlich ihrer Konstitution und Konformation exakt definiert.

Im Zuge der Synthese wird dabei ein an eine polymerisierbare Gruppe gebundener, komplexierender Ligand L, der in der Lage ist, Palladium (Pd) zu binden in eine polymere Matrix inkorporiert bzw. in eine solche transformiert. Diese Inkorporation bzw. Transformation erfolgt über Polymerisation unter Verwendung der Metathese Polymerisation. Diese Polymerisationstechnik und die für diese Polymerisationsart geeigneten polymerisierbaren Gruppen wurde für andere Applikationen bereits eingehend beschrieben (z. B. R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* 1990, **23**, 158; US 5142073 A; US 4727215; US 4681956; WO 9604289 A1; WO 9320111 A2). Es können hierbei lösliche Polymere hergestellt werden, die auf vorgefertigte Träger (Polystyrol-Divinylbenzol (PS-DVB), Acrylatharze, Silika, Metalle, Glas, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid) aufgebracht werden. Weiters besteht die Möglichkeit, diesen an eine polymerisierbare Gruppe gebundenen Liganden L im Laufe der Polymerisation durch Zugabe eines Quervernetzlers zu heterogenisieren, d. h. so zu vernetzen, daß eine Partikelbildung erfolgt. Ähnliches wurde bereits für die Herstellung von neuen Materialien für die Trennverfahren beschrieben (Buchmeiser, M. R.; Sinner, F.; Tessadri, R.; Bonn, G. K. A 543/97 (010497)).

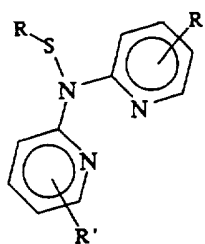
Als Ligand L für die Bindung des Palladiums kommt ein ein- oder mehrfach substituiertes  $\alpha, \alpha$ -Dipyridylamin zur Anwendung (Abb. 1). Als Substituenten  $R'$  kommen Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyloxy-, Aryl-, Aryloxy,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkenyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Arylalkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylaryl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Arylalkenyl-, eine Halogen-, Nitro- oder Nitrosogruppe,  $C_1$ - $C_{18}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Hydroxyalkylaryl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Aminoalkyl-,  $(C_1-C_{18})$ -mono- oder di- $(C_1-C_{18})$ -alkylaminoalkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Cyanoalkyl-, Cyanoaryl sowie eine Carboxylat-  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylcarboxylat oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylcarboxylgruppe in Frage.

Der Ligand L ist an die polymerisierbare Gruppe R via einen Spacer S gebunden.

S kann dabei eine  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Oxaalkyl-, Aryl-, Oxyaryl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Aralkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkenyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylaryl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Arylalkenyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Hydroxyalkyl-, (poly)-Hydroxyphenyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Hydroxyalkylaryl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Aminoalkyl-,  $(C_1-C_{18})$ -mono- oder di- $(C_1-C_{18})$ -alkylaminoalkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Cyanoalkyl-, Cyanoaryl sowie eine Carbonyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylencarboxylat-, eine  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylencarbonylgruppe, eine  $\omega$ -Oxo- $C_1$ - $C_{18}$ -alkylencarbonylgruppe oder eine Amino- $C_1$ - $C_{18}$ -alkylencarbonylgruppe sein.

Die mittels der Metathesepolymerisation polymerisierbare Gruppe R kann ein Norborn-2-en, ein Norbornadien, ein 7-Oxanorborn-2-en, ein Alkin, ein Cyclobuten, ein Cyclopenten, ein Dicyclopentadien, ein Cycloocten, ein Cyclooctadien, ein Cyclooctatrien, und ein Cyclooctatetraen sein.

Abbildung 1 zeigt die Grundstruktur eines solchen  $\alpha, \alpha$ -Dipyridylamin-Liganden. R bedeutet eine polymerisierbare Gruppe, S symbolisiert den Spacer,  $R'$  die oben benannten Reste.



(1)

Die nachfolgenden, besonders günstigen Synthesebeispiele und exemplarischen Applikationen sollen die Erfindung näher erläutern.

### Experimentelles

Es bedeuten:  $M_w$  = gewichtsmittlere Molmasse in g/mol  
 $M_n$  = zahlenmittlere Molmasse in g/mol  
 GPC = Gelpermeationschromatographie  
 $M_w/M_n$  = PDI = Molmassenverteilung (ermittelt mittels GPC)  
 $^1\text{H-NMR}$  = Protonenresonanzspektroskopie  
 $^{13}\text{C-NMR}$  = Kohlenstoffresonanzspektroskopie  
 $\delta$  = chemische Verschiebung in ppm (parts per million)  
 IR = Infrarotspektroskopie;  $\nu$  = Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )  
 PS-DVB = Polystyrol-Divinylbenzol  
 AAS = Atomabsorptionsspektrometrie  
 TON = turn-over number = Molverhältnis Produkt zu eingesetztem Palladium  
 rpm = Umdrehungen pro Minute

### 1. Allgemeines

Alle Experimente wurden, falls nicht ausdrücklich anders erwähnt, mit Standard Schlenk Technik unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Pentan, p. a., Diethylether ÖAB, THF (Tetrahydrofuran) p. a., DME (Dimethoxyethan) p. a. und Toluol ÖAB wurden unter Argon von Natrium-Benzophenonketyl abdestilliert. Dichlormethan wurde von  $\text{CaH}_2$  unter Argon abdestilliert. Käufliche Edukte bzw. Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Andere Edukte (*Exo-trans-exo-pentacyclo*[8.2.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]tetradeca-5,11-dien (PCTD), der Initiator,  $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{CHCMe}_2\text{Ph}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ ) sowie *endo*-Norborn-2-en-5-N,N- $\alpha,\alpha$ -bipyridylcarbamid wurden nach Literaturangaben (J. K. Stille, D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4273; J. Mantzaris, E. J. Weissberger, *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 726; J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Liechtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **459**, 185; Sinner, F., Buchmeiser, M. R., Tessadri, R., Mupa, M., Wurst, K., Bonn, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 2790-2797) synthetisiert und mittels NMR auf ihre Reinheit hin überprüft. Die NMR Daten wurden im angegebenen Lösungsmittel bei 25°C auf einem Bruker AM 300 bzw. Varian EM 360L aufgenommen und sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Kopplungskonstanten (J) sind in Hertz angeführt. Die IR-Spektren wurden auf einem Midac FT-IR aufgenommen.

### 2. Polymersynthesen

**2.1 Lineare Polymere** Der Initiator  $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$  (45 mg, 0.057 mmol, I) wurde unter konstantem Rühren (300 rpm) zu einer Lösung des funktionellen Monomeren *endo*-Norborn-2-en-5-N,N- $\alpha,\alpha$ -bipyridylcarbamid (0.166 g, 0.57 mmol, II) in Methylenchlorid (200 ml) zugefügt. Nach 30 Minuten wird Ferrocenaledehyd (115 mg, 0.57 mmol) zugesetzt und das Reaktionsgemisch nach weiteren 30 Minuten mit Pentan gefällt. Das nach Filtration erhaltene lineare Polymer zeigte folgende charakteristische Polymerdaten:

Poly(*endo*-norborn-2-ene-5-N,N- $\alpha,\alpha$ -dipyridylcarbamid)<sub>10</sub>:  $M_w$  berechnet: 3240, gefunden (vs. Polystyrol): 3300 g/mol, PDI=1.8. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2940 m, 1676 s, 1585 s, 1570 s, 1465 s, 1433 s, 1381 m, 1250 bs, 779 m, 746 m.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  8.39 (m, 2 H), 7.71 (m, 2 H), 7.34 (m, 2 H), 7.15 (m, 2 H), 5.5 (dxd, 2 H), 4.35 (m), 4.06 (m), 4.02 s, 3.16 (m, 1 H), 2.6 (m, 2 H), 1.93 (dxd, 2 H), 1.38 (m, 2 H) (alle breit);  $^{13}\text{C-NMR}$   $\delta$  175, 154.8, 148.9, 138.0, 134.1, 130.3, 127.9, 125.2, 122.6, 121.9, 69.2, 47.6, 41.6, 40.8, 40.0, 37.6, 28.0, 22.6.

#### 2.2 Poly(*endo*-norborn-2-en-5-N,N- $\alpha,\alpha$ -dipyridylcarbamid)-quervernetzt (Harz-Typ-1)

Folgende Vorgangsweise ist typisch für alle Copolymere: Der Initiator  $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$  (450 mg, 0.57 mmol) wurde unter konstantem Rühren (300 rpm) zu einer Lösung des funktionellen Monomeren *endo*-Norborn-2-en-5-N,N- $\alpha,\alpha$ -bipyridylcarbamid

(1.66 g, 5.7 mmol) in Methylenchlorid (300 ml) zugefügt. Nach zweistündigem Rühren wird der Quervernetzer PCTD (3.0 g, 19.0 mmol) zugesetzt. Die Reaktionslösung wird weitere 2 Stunden gerührt, anschließend wird Benzaldehyd (1 ml, 10 mmol) oder Ferrocenalddehyd (0.25 g, 1.17 mmol) zugesetzt, um die Polymerisation zu terminieren. Nach weiterem vierstündigen Rühren wird das fertige Polymer abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und anschließend getrocknet. Ausbeute: 4.7 g (quantitativ).

### 2.3 PS-DVB (Polystyrol-Divinylbenzol) gecoated mit quervernetztem Poly(*endo*-Norborn-2-en-5-N,N- $\alpha,\alpha$ -bipyridylcarbamid) (statisch gecoatedes PS-DVB). (Harz-Typ-2)

Wird der Anteil des Quervernetzers unter 50 % bezogen auf das Monomer gehalten bzw. überhaupt weggelassen, werden tw. lösliche, leicht quervernetzte Polymere erhalten. Diese können als Methylenchlorid-Lösung zum **statischen coating** von PS-DVB verwendet werden. Die geschieht am besten in der Weise, daß das quervernetzte Präpolymer als Lösung (1g/ 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) auf PS-DVB (10 g) im Verlauf von 1 Stunde unter heftigem Rühren und Verdampfen des Lösungsmittels auf das Trägermaterial aufgebracht wird. Dieses Präpolymer wird z. B. wie unter 3.2 hergestellt. Stöchiometrie: *endo*-Norborn-2-en-5-N,N- $\alpha,\alpha$ -bipyridylcarbamid 1.0 g, Mo(N-2,6-i-Pr<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)CHCMe<sub>2</sub>Ph(OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 20 mg, *exo-trans-exo*-pentacyclo[8.2.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]tetradeca-5,11-dien (PCTD) 0.5 g. Das Präpolymer ist durch folgende Daten gekennzeichnet: M<sub>w</sub> gefunden (vs. Polystyrol): 5400000, PDI=1.18. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2900 bs, 1684 s, 1673 s, 1571 s, 1470 bm, 1436 s, 780 s, 732 s, 618 m.

Zu einer Lösung dieses Präpolymeren in Methylenchlorid (50 mL) werden 10.0 g PS-DVB (200-400 mesh) gegeben und die Lösung wird langsam am Rotationsverdampfer über einen Zeitraum von 30 Minuten eingedampft. Nach zweistündigem Trocknen im Vakuum werden ca. 11 g gecoatedes Material erhalten. Analog dazu können andere Trägermaterialien (Aluminiumoxid, Glas, etc.) verwendet werden.

### 3. Beladung mit Palladium

1 g des entsprechenden Harzes werden mit 20 ml einer 1000 ppm Lösung von H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> über Nacht gerührt. Die aufgenommene Menge an Palladium kann leicht mittels AAS bestimmt werden. Im folgenden (Tabelle 1) sind die nach obigen Vorschriften hergestellten Materialien und ihre charakteristischen Eigenschaften dargestellt.

Tabelle 1:  $\alpha,\alpha$ -Dipyridylamid-funktionalisierte Harze

Typ	Pd-Kapazität mmol/g
I	0.25
II	0.05

### 4. Heck-Kupplungen

Das Arylhalogenid sowie die Vinylverbindung wurden in DMF (100 ml) gelöst. Tri-*n*-butylamin sowie der geträgerte Katalysator vom Typ I oder II wurden zugesetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei T = 120°C 90 Stunden lang gerührt. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Zielverbindungen, die isolierten Ausbeuten sowie über die aus der Stöchiometrie ermittelten TONs.

### 5. Aminierungen

Das Arylhalogenid sowie das Amin werden in 50 ml THF gelöst und mit einer stöchiometrischen Menge an Kalium-*t*-butoxid sowie dem geträgerten Palladium Katalysator versetzt. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 24 Stunden lang am Rückfluß erhitzt. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Zielverbindung, die isolierten Ausbeuten sowie über die aus der Stöchiometrie ermittelten TON.

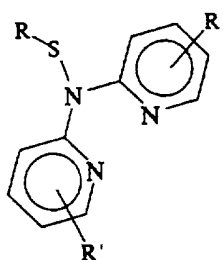
Tabelle 2: Exemplarische Übersicht über die durchgeführten Heck-Kupplungen und Palladium-medierten Aminierungen.

#	Ar-X	g	H <sub>2</sub> C=CHR	g	Produkt	mg Harz (Typ I)	Ausbeute [%]	TON x 10 <sup>3</sup>
1	Iodobenzol <sup>1)</sup>	5.0	Styrol	2.8	trans -Stilben	100	86.6	1.0
2	Iodobenzol <sup>1)</sup>	0.92	Vinylferrocen	0.94	1-Ferrocenyl-2-phenylethen	1	81.1	16.6
3	Iodobenzol <sup>2)</sup>	33.9	Styrol	17.2	trans -Stilben	4	61.3	121.5
4	Iodobenzol <sup>1)</sup>	5.5	Ethylacrylat	2.7	Zimtsäureethylester	20	79.3	5.1
5	Iodobenzol <sup>2)</sup>	20	Ethylacrylat	9.8	Zimtsäureethylester	2	75.0	187.0
6	4-Brombenzonitril <sup>1)</sup>	4.5	Styrol	2.55	4-Cyano-trans-stilben	18	94.0	5.3
7	Iodobenzol <sup>1)</sup>	14.8	TMS-Acetylen	3.55	Tolan/TMS-Ethynylbenzol	1	75.0% (≅2:1)	370
	ArX	g	Amin	g	Produkt	mg Harz (Typ I)	Ausbeute [%]	TON x 10 <sup>3</sup>
1	Brombenzol	4.2	N-Methylanilin	2.8	N-Methyldiphenylamin	15	45.2	10.0

<sup>1)</sup> 30 ml Tri-*n*-butylamin; <sup>2)</sup> 50 ml Tri-*n*-butylamin. TMS=Trimethylsilyl.

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Palladium-Katalysatoren durch Polymerisation eines mit einem zur Komplexierung von Palladium geeigneten Liganden L substituierten Alkins oder einer mit einem zur Komplexierung von Palladium geeigneten Liganden L substituierten cyclischen Verbindung R auf der Basis eines Norborn-2-ens, Norbornadiens, 7-Oxanorborn-2-ens, Cyclobutens, Cyclopentens, Dicyclopentadiens, Cyclooctens, Cyclooctadiens, Cyclooctatriens, oder eines Cyclooctatetraens mittels Metathesepolymerisation, wobei die Komplexierung des Palladiums vor oder nach der Polymerisation stattfinden kann.
2. Verfahren zur Herstellung von Palladium-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ligand L in eine polymere Matrix inkorporiert wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Palladium-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß lösliche Oligo- und Polymere, die den Liganden L enthalten, auf vorgefertigte Träger (z. B. Polystyrol-Divinylbenzol (PS-DVB), Acrylatharze, Silika, Metalle, Glas, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid) aufgebracht werden.
4. Verfahren zur Herstellung von Palladium-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der an eine polymerisierbare Gruppe gebundene Ligand L im Laufe der Polymerisation durch Zugabe eines Quervernetzers heterogenisiert, d. h. so vernetzen werden kann, daß eine Partikelbildung erfolgt.
5. Verfahren zur Herstellung von Palladium-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Palladium-bindende Ligand L an die cyclischen Verbindung R mittels eines Spacers S gebunden ist:



6. Verfahren zur Herstellung von Palladium-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ligand L ein ein- oder mehrfach substituiertes  $\alpha,\alpha$ -Dipyridylamin ist.
7. Verfahren zur Herstellung von Palladium-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R' Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyloxy-, Aryl-, Aryloxy,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkenyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Arylalkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylaryl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Arylalkenyl-, eine Halogen-, Nitro- oder Nitrosogruppe,  $C_1$ - $C_{18}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Hydroxyalkylaryl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Aminoalkyl-,  $(C_1-C_{18})$ -mono- oder di- $(C_1-C_{18})$ -Alkylaminoalkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Cyanoalkyl-, Cyanoaryl- oder eine Carboxylat-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylcarboxylat- oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylcarboxylgruppe sind.
8. Verfahren zur Herstellung von Palladium-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß S eine  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Oxaalkyl-, Arylen-, Oxyarylen-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkenyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Aralkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylaryl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Arylenalkenyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Hydroxyalkyl-, (poly)-Hydroxyphenyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Hydroxyalkylaryl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Aminoalkyl-,  $(C_1-C_{18})$ -mono- oder di- $(C_1-C_{18})$ -Alkylaminoalkyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Cyanoalkyl-, Cyanoaryl- sowie eine Carbonyl-,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylencarboxylat- oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylencarbonylgruppe, eine  $\omega$ -Oxo- $C_1$ - $C_{18}$ -alkylencarbonylgruppe oder eine Amino- $C_1$ - $C_{18}$ -alkylencarbonylgruppe ist.
9. Verwendung der nach Ansprüchen 1 - 8 hergestellten Materialien für Kupplungs-, Aminierungs- und Polymerisationsreaktionen.

KEINE ZEICHNUNG