

Verfahren zur Herstellung von Cyanvaleriansäure oder -estern

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cyanvaleriansäure oder deren Estern durch Umsetzung von 2-, 3- oder 4-Pentennitril oder Gemischen hiervon mit Kohlenmonoxid und einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung in Gegenwart eines Katalysatorsystems.

5-Cyanvaleriansäure und ihre Ester sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Farbstoffen, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Fasern, insbesondere Polyamidfasern und Kunststoffen. Durch Hydrierung zu 6-Aminocapronsäure bzw. 6-Aminocapronsäureestern und Abspaltung des Wassers oder Alkohols erhält man Caprolactam.

Die Herstellung von Cyanvaleriansäure und Cyanvaleriansäureestern durch Carbonylierung von Pentennitrilen in Gegenwart von Katalysatoren ist bekannt. Die bekannten Synthesen erfolgen durch Umsetzung von einem Pentennitril mit Kohlenmonoxid in Anwesenheit von Wasser oder Alkohol unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Katalysatorsystems. Als Katalysatorsysteme finden überwiegend Cobaltverbindungen, wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oder $\text{Co}(\text{OAc})_2$, unter Mitverwendung von Stickstoffbasen (siehe GB-1 497 046 und DE-2 541 640), speziellen Lösungsmitteln, wie Sulfolan (siehe US 4 508 660), cyclischen Amid- oder Harnstoffderivaten (siehe EP-373 579) oder Nitrilen (siehe EP-377 838 und US 4 933 483) Verwendung.

Die EP 0 450 577 beschreibt ein Rh/HI-Katalysatorsystem zur Hydroxycarbonylierung von Pentennitril zu Cyanvaleriansäure.

Nitrilgruppen enthaltende Verbindungen bilden häufig Komplexe mit Übergangsmetallen. Katalytisch aktive Katalysatorkomplexe neigen dazu, durch die Nitril-Koordination deaktiviert zu werden. Dies gilt besonders für Palladium, da Palladium sehr leicht stabile Nitril-Komplexe bildet, wie z. B. $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$, $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$. Die palladiumkatalysierte Carbonylierung von nitrilgruppenhaltigen Olefinen verläuft daher im Allgemeinen nur mit sehr niedriger Katalysatoraktivität. So beschreibt die US 4 257 973 die Carbonylierung von 3-Pentennitril mit dem Katalysatorsystem $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$. Die Reaktion verläuft mit unbekannter Selektivität und die Ausbeute an nicht genau angegebenen Cyansäureestern betrug lediglich 5 % (siehe Beispiel 108 der US 4 257 973).

2

Die EP 0 495 547 beschreibt ein Verfahren zur Monocarbonylierung gegebenenfalls substituierter olefinisch ungesättigter Verbindungen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das Pd-Kationen, einen zweizähnigen Diphosphin-Liganden und eine Anionenquelle umfasst.

- 5 Nach der Beschreibung der EP 0 495 547 kann das Ausgangsolefin z. B. mit Cyano- oder Nitrilgruppen substituiert sein. Soweit Alkensäurederivate, wie Alkensäurenitrile, als Ausgangsstoffe verwendet werden, soll das Alkensäurederivat vorzugsweise ein 2-Alkensäurederivat sein. Bei der Carbonylierung von Alkensäurederi-
- 10 vaten umfasst das Katalysatorsystem vorzugsweise einen Promotor, z. B. Chinone und Nitroverbindungen. In Beispiel 59 der EP 0 495 547 wird die Carbonylierung von Acrylnitril mit Kohlenmonoxid und Methanol in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, TBPD (1,3-Bis(di-n-butylphosphino)propan), NiTFS (Nickel-di-trifluormethylsulfo-
- 15 nat) und 1,4-Naphthochinon beschrieben. Die Umwandlung zum Monomethylester-Mononitril der Malonsäure erfolgte jedoch nur zu 5 %, bezogen auf das eingesetzte Acrylnitril. In Kenntnis der EP 0 495 547 hätte der Fachmann für die Umsetzung anderer nitrilsubstituierter Olefine als Acrylnitril nach dem dort beschriebenen
- 20 Verfahren noch niedrigere Ausbeuten erwartet.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die Carbonylierung von 2-, 3- oder 4-Pentennitril mit einem Katalysatorsystem, das dem der EP 0 495 547 vergleichbar ist, in hoher Ausbeute und

25 hoher Selektivität gelingt. Außerdem wurden neue Katalysatorsysteme und neue Diphosphin-Liganden gefunden, mit denen die Ausbeute und Selektivität weiter gesteigert werden können.

Demzufolge betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur

30 Herstellung von Cyanvaleriansäure oder deren Estern durch Umsetzung von 2-, 3- oder 4-Pentennitril oder Gemischen hiervon mit Kohlenmonoxid und einer Hydroxylgruppen-haltigen Verbindung in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das umfasst: (i) eine Palladium(II)-Verbindung (ii) einen zweizähnigen Diphosphinliganden

35 und (iii) eine Anionenquelle.

Als Ausgangsstoffe für die erfindungsgemäße Carbonylierung werden 2-, 3- oder 4-Pentennitril oder Gemische hiervon eingesetzt. Die Verwendung von 3- und/oder 4-Pentennitril bzw. von Gemischen, die

40 3- und/oder 4-Pentennitril als Hauptkomponenten enthalten, ist bevorzugt. 3-Pentennitril oder Gemische mit 3-Pentennitril als Hauptkomponente sind am meisten bevorzugt. 3-Pentennitril lässt sich z. B. durch Addition von Blausäure an Butadien, beispielsweise in Gegenwart von nickelhaltigen Komplexverbindungen oder

45 Kupfer(I)-Chlorid nach den in den deutschen Offenlegungsschriften

3

1 593 277, 2 344 767 und 2 009 470 beschriebenen Verfahrensweisen, herstellen.

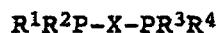
Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird mit hoher Selektivität
5 5-Cyanvaleriansäure erhalten, ungeachtet, ob 2-, 3- oder 4-Pentennitril oder ein Gemisch davon eingesetzt wird. Beim Einsatz von 2- oder 3-Pentennitril erfolgt vermutlich eine vorgelagerte Isomerisierung zu 4-Pentennitril. Die Carbonylierung von 4-Pentennitril zu 5-Cyanvaleriansäure(ester) nach dem erfindungsgemä-
10 ßen Verfahren erfolgt weitgehend regioselektiv mit Selektivitäten, die im Allgemeinen über 70 %, vorzugsweise über 80 %, bezogen auf gebildete Cyanvaleriansäure(ester), liegen.

Bei der Palladium(II)-Verbindung handelt es sich vorzugsweise um
15 ein Palladiumsalz. Beispiele geeigneter Palladiumsalze sind unter anderem die Salze der Salpetersäure, Schwefelsäure, von Sulfonsäuren, z. B. Chlorsulfonsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, t-Butylsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, oder eines sulfonierten Ionenaustauscherharzes, oder einer Carbon-
20 säure, z. B. einer Alkansäure, wie Essigsäure oder Trifluoressigsäure. Es versteht sich, dass wenn es sich bei der Palladium(II)-Verbindung um ein Palladiumsalz einer geeigneten Säure handelt, diese Verbindung gleichzeitig die erfindungsgemäß zu verwendende Anionenquelle darstellen kann. Die Palladium(II)-Verbindung kann
25 ferner in Form eines Palladiumkomplexes, z. B. eines Komplexes mit einem zweizähnigen Diphosphinliganden, vorliegen. In diesem Fall enthält die Palladium(II)-Verbindung gleichzeitig den erfindungsgemäß zu verwendenden zweizähnigen Diphosphinliganden. Die Palladium(II)-Verbindung kann auch ausgehend vom elementaren Zu-
30 stand in situ gebildet werden.

Die Menge an Palladium(II)-Verbindung ist nicht kritisch. Vorzugsweise beträgt die Menge 10^{-7} bis 10^{-1} Mol Pd pro Mol eingesetztes Pentennitril, insbesondere 10^{-6} bis 10^{-2} .

35 Der zweizählige Diphosphinligand kann als solcher oder in Form eines Komplexes mit der Palladium(II)-Verbindung eingesetzt werden. Vorzugsweise weist der Diphosphinligand folgende allgemeine Strukturformel auf:

40



worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl mit bis zu 4
45 kondensierten aromatischen Ringen oder C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, oder R^1 und R^2 gemeinsam und/oder R^3 und R^4 gemeinsam für C_2 - bis C_{20} -Alkylen, Arylen oder

Heteroarylen mit bis zu 4 aromatischen Ringen, C₇- bis C₂₀-Aralkylen stehen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und X für einen zweiwertigen verbrückenden Rest steht, wobei die flankierenden Phosphoratome durch 1 bis 10 Atome getrennt sind.

5

Stärker bevorzugte Diphosphinliganden sind dadurch gekennzeichnet, dass R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander jeweils für einen unsubstituierten, gegebenenfalls verzweigten, gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen oder R¹ und R² gemeinsam und/oder R³ und R⁴ gemeinsam einen gegebenenfalls verzweigten, gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ausbilden.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen sind R¹, R², R³ und R⁴ ausgewählt unter Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, s-Butyl, t-Butyl- und/oder Cyclohexylresten oder bilden R¹ und R² gemeinsam und/oder R³ und R⁴ gemeinsam einen Pentamethylen, Hexamethylen- oder Cyclooctylenrest aus. Soweit vorstehend angegeben ist, dass die Reste R¹, R², R³ und R⁴ gegebenenfalls substituiert sein können, kann es sich bei den Substituenten um beliebige Substituenten handeln, die die katalytische Aktivität des Systems nicht beeinträchtigen. Geeignete Substituenten sind unter anderem Halogenatome, Alkoxygruppen, Halogenalkylgruppen, Halogenalkoxygruppen, Acylreste, Acyloxygruppen, Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Nitrilgruppen, Acylaminogruppen und Arylgruppen.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Diphosphinligand ist zweizählig, d. h. er muss die zwei Phosphin-Phosphoratome in einer intramolekularen Entfernung und Konfiguration enthalten, die die Ausbildung einer koordinativen Bindung beider Phosphoratome zu einem einzelnen Palladiumatom gestatten. In der obigen bevorzugten Strukturformel steht X daher für einen zweiwertigen verbrückenden Rest, wobei die flankierenden Phosphoratome durch 1 bis 10 Atome getrennt sind. Die verbrückende Gruppe enthält vorzugsweise keine Substituenten, die die Koordinierung sterisch hindern. Vorzugsweise steht X für eine gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Alkylenkette, wie einen zweiwertigen Kohlenwasserstoff, Ether- oder Thioetherrest. Beispiele verbrückender Gruppen X sind z. B.

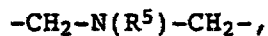
-CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂OCH₂-, -CH₂SCH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂SCH₂CH₂-, -CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂-,
 -CH₂C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH(CH₃)-CH₂-.

Beispiele geeigneter zweizähliger Diphosphinliganden sind demzufolge: 1,2-Bis(di-n-butylphosphino)ethan, 1,3-Bis(dimethylphosphino)propan, 1,3-Bis(di-i-propylphosphino)propan, 1,3-Bis(di-n-propylphosphino)propan, 1,3-Bis(di-i-butylphosphino)propan, 1,3-Bis(di-n-butylphosphino)propan, 1,3-Bis(di-s-butylphos-

5

phino)propan, 1,3-Bis(di-t-butylphosphino)propan, 1,3-Bis(di-n-hexylphosphino)propan, 1,2-Bis(di-cyclohexylphosphino)ethan, 1,3-Bis(n-butylmethylphosphino)propan, 1,3-Bis(n-butylethylphosphino)propan, 1,3-Bis(1,5-cyclooctylenphosphino)propan und sein
 5 1,4-Cyclooctylengruppen enthaltendes isomeres Gemisch, 1,4-Bis(di-i-propylphosphino)butan, 1,5-Bis(dimethylphosphino)-3-oxapentan, 1,8-Bis(di-n-butylphosphino)-3,6-dioxaoctan und 1,4-Bis(di-n-butylphosphino)-2,2,3,3-tetramethylbutan.

10 In besonders bevorzugten Ausführungsformen steht X für



worin R^5 für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - bis
 15 C_{20} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, einschließlich Bicycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Norbornyl, Pinanyl, Bornyl, Bicyclononyl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl
 20 substituiertes C_6 - bis C_{20} -Aryl, wie Phenyl, Toly, Naphthyl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_7 - bis C_{20} -Aryl, z. B. mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_3 - bis C_{20} -Heteroaryl, wie Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, und C_2 - bis C_{21} -Acyl steht.
 25

Soweit die genannten Reste mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiert sein können, können sie mit einer oder mehreren Alkylgruppen, z. B. Methyl oder Ethyl, substituiert sein.

30

Die vorgenannten Reste können mit einem oder mehreren, z. B. 1 bis 5, Substituenten, ausgewählt unter $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2^-$, $-\text{CO}_2\text{R}^6$, $-\text{CONR}^6_2$, Halogen, d.h. F, Cl, Br, I, $-\text{NR}^6_2$, $-\text{OR}^6$, $-\text{NR}^{6+}_3$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_3\text{R}^6$, $-\text{SO}_2\text{R}^6$, SO_2NR^6_2 und SiR^7_3 substituiert sein, wobei R^6
 35 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl oder i-Propyl, oder C_6 - bis C_{14} -Aryl, insbesondere Phenyl, und R^7 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl oder i-Propyl, oder C_6 - bis C_{14} -Aryl, insbesondere Phenyl, stehen kann. Außerdem können in den vorgenannten Resten 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome
 40 durch N oder O ausgetauscht sein.

R^5 kann z. B. für die Gruppe $-(\text{CH}_2)_n-\text{Q}$ stehen, die gegebenenfalls substituiert sein kann und Heteroatome, wie Sauerstoff oder Stickstoff, oder Aryleneinheiten, wie Phenyl, in der Alkyl-
 45 kette enthalten kann, wobei Q für $-\text{SO}_3^-$, CO_2^- , CO_2R^6 , $-\text{CONR}^6_2$, Halogen, $-\text{NR}^6_2$, $-\text{OR}^6$, NR^{6+}_3 und $n = 1-20$, besonders bevorzugt 1-10,

6

steht. R^5 kann weiter für SiR^7_3 stehen, wie Trimethylsilyl, t-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl.

- Es ist bevorzugt, dass R^5 für einen elektronenziehenden Rest steht, da hierdurch die Stabilität der Diphosphinverbindung erhöht wird. Als elektronenziehende Reste R^5 sind lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, das mit mindestens einer elektronenziehenden Gruppe substituiert ist, wobei sich die elektronenziehende Gruppe vorzugsweise in α -, β -, γ - und/oder δ -Position, insbesondere in α - und/oder β -Position zum Stickstoffatom befindet, mit mindestens einer elektronenziehenden Gruppe substituiertes C_6 - bis C_{14} -Aryl sowie Nitril-, Sulfinyl ($-SO_2R^7$), Sulfonyl- ($-SO_3R^7$) und Nitrogruppen geeignet. Des weiteren kann R^5 für $-C(O)R^8$ stehen, wobei R^8 für lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_6 - bis C_{14} -Aryl oder Aralkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, das mit mindestens einer elektronenziehenden Gruppe substituiert ist, wobei sich die elektronenziehende Gruppe vorzugsweise in α -, β -, γ - und/oder δ -Position zur $C(O)$ -Gruppe befindet, sowie C_6 - bis C_{14} -Aryl, das mit mindestens einer elektronenziehenden Gruppe substituiert ist, steht. Bevorzugt als Reste R^8 sind u.a. Methyl, Ethyl, i-Propyl, Phenyl, Trifluormethylphenyl, Trifluormethyl oder Pentafluorethyl.
- Als elektronenziehende Substituenten an einem Alkyl- oder Arylrest R^5 kommen Halogenatome, wie Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Fluor und Chlor, und besonders bevorzugt Fluor, in Frage. Die Alkyl- und Arylreste können sowohl partiell als auch perhalogeniert sein. Weiterhin sind die Nitro-, Nitril-, Ester-, Amid-, Sulfinyl-, Sulfonylamid- und Sulfonylgruppe als Substituenten für die Alkyl- und Arylreste geeignet. Die Arylreste können auch mit Trifluor- oder Trichlormethylgruppen sowie mit Ammoniumresten substituiert sein. Beispielfhaft seien als geeignete Alkylreste R^5 genannt: Trifluormethyl, Trichlormethyl, Difluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, Pentafluorethyl, Nitromethyl, 2-Nitromethyl, 2-Nitroethyl und Cyanomethyl. Bevorzugt sind Trifluormethyl und 2,2,2-Trifluorethyl. Unter den geeigneten Arylresten R^5 seien beispielhaft genannt: p-, m-, o-Fluor- oder Chlorphenyl, 2,4-Difluorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trifluorphenyl, Pentafluorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, Nitrophenyl, 2,4-Dinitrophenyl, 2-Chlor-5-nitrophenyl, 2-Brom-5-nitrophenyl, Methylsulfinylphenyl und Methylsulfonylphenyl.
- Die Erfindung betrifft außerdem eine Katalysatorzusammensetzung, die eine Palladium(II)-Verbindung und eine Diphosphinverbindung der allgemeinen Strukturformel $R^1R^2P-CH_2-N(R^5)-CH_2-PR^3R^4$ umfasst,

wobei R^1 bis R^5 die bereits angegebenen Bedeutungen und bevorzugten Bedeutungen besitzen. In besonders bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung stehen R^1 und R^2 gemeinsam und R^3 und R^4 gemeinsam unabhängig voneinander für 1,3- und/oder 1,4-Cyclooctylen und R^5 für 2,4-Difluorphenyl, Pentafluorphenyl oder 2,4,6-Trifluorphenyl.

Hinsichtlich der Palladium(II)-Verbindung wird auf die eingangs gemachten Ausführungen verwiesen. Die Katalysatorzusammensetzung kann eine Anionenquelle enthalten oder mit einer Anionenquelle verwendet werden. Wenn die Palladium(II)-Verbindung das Palladiumsalz einer geeigneten Säure ist, kann diese gleichzeitig die Anionenquelle darstellen.

Derartige Diphosphinverbindungen werden auch als Bis(phosphinomethyl)amine bezeichnet. Die Herstellung einiger Vertreter ist von J. Fawcett, P.A.T. Hoyer et al. in J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993, 2563-2567 beschrieben worden.

Einige der Bis(phosphinomethyl)amine sind als solche neu. Die Erfindung betrifft daher ferner Diphosphinverbindungen der allgemeinen Strukturformel

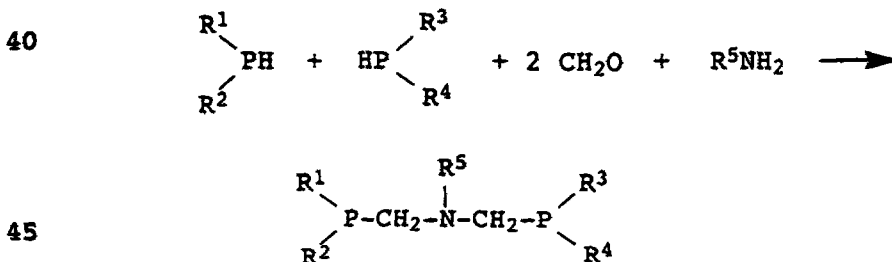


25

worin R^1 bis R^5 die bereits angegebenen Bedeutungen und bevorzugten Bedeutungen besitzen, mit der Maßgabe, dass Verbindungen ausgenommen sind, in denen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich sind und für Phenyl stehen, und R^5 für CHMePh, CHMeCO₂Me, CHMeCO₂Et, endo-(1R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl, CH₂CH₂OH oder CH₂CH=CH₂ steht; R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich sind und für Cyclohexyl stehen und R^5 für CHMePh oder CHMeCO₂H steht; R^1 und R^2 gemeinsam sowie R^3 und R^4 gemeinsam für Cyclooctylen stehen und R^5 für CHMePh steht. (Me bedeutet einen Methyl-, Et einen Ethyl- und Ph einen Phenyl-rest.)

35

Die Herstellung der Bis(phosphinomethyl)amine gelingt z. B. nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema



40

45

Die Reaktionsbedingungen können zweckmäßigerweise den in J. Fawcett, P.A.T. Hoyer, et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993, 2563-2567 beschriebenen analog gewählt werden. So können die Bis(phosphinomethyl)amine leicht in einer Eintopfreaktion durch
5 Umsetzung des sekundären Phosphans mit Formaldehyd und Ammoniak oder einem primären Amin, z. B. in einem Lösungsmittel, wie Toluol, bei einer Temperatur von vorzugsweise 80 °C bis 150 °C hergestellt werden.

- 10 Vorzugsweise liegt das Molverhältnis der Diphosphinverbindung zu der Palladium(II)-Verbindung, bezogen auf Palladium, im Bereich von 0,5 bis 20 zu 1, insbesondere im Bereich von 1 bis 5 zu 1.

Als Anionenquelle kommen Lewis- und Protonensäuren und deren Ge-
15 mische in Betracht. Vorzugsweise werden als Anionenquellen schwache organische Säuren, z. B. mit einem pK_a -Wert von 3,5 oder höher, insbesondere sterisch gehinderte organische Säuren, verwendet. Bevorzugte organische Säuren sind z. B. Benzoesäure, 2,4,6-Trimethylbenzoesäure, 2,6-Dichlorbenzoesäure, 9-Anthracencarbon-
20 säure, Pivalinsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure und deren Teilester, 2-Ethoxy-1-naphthalincarbonsäure, 2,6-Dimethoxybenzoesäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und/oder Cyanvaleriansäure.

25 Außerdem können starke Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Perchlorsäuren sowie starke organische Säuren, wie Sulfonsäuren, z. B. Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und Benzolsulfonsäuren sowie Trichlor- und Trifluoressigsäure verwendet werden.

30 Das Molverhältnis von Anionenquelle zu Palladium(II)-Verbindung ist nicht kritisch. Vorzugsweise liegt das Molverhältnis von Anionenquelle zu Palladium(II)-Verbindung im Bereich von 0,5-100 zu 1, insbesondere im Bereich von 1-10 zu 1, Äquivalente pro Mol Pd.

35 Der Einsatz von Cyanvaleriansäure ist besonders bevorzugt, weil die als Nebenreaktion auftretende Veresterung der als Anionenquelle eingesetzten organischen Säure mit der hydroxylgruppenhaltigen Verbindung, z. B. einem Alkohol, nicht zu einer Verunreinigung des erhaltenen Reaktionsproduktes führt.

40

Bei der hydroxylgruppenhaltigen Verbindung, die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, kann es sich z. B. um Wasser oder einen Alkohol, insbesondere einen Alkohol mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen handeln. Als Alkohol kann jeder primäre, sekundäre
45 oder tertiäre Alkohol eingesetzt werden. Beispiele bevorzugter Alkohole sind u.a. Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Butanol, n-Hexanol, n-Octanol, i-Octanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexa-

nol, Benzylalkohol, Phenylethylalkohol, Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan und Pentaerythritol. Besonders bevorzugt sind Methanol und Ethanol.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 40 - 200°C, vorzugsweise 75 - 170°C durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann zweckmäßigerweise bei einem Druck von 1 - 200 bar vorzugsweise 5 - 70 bar durchgeführt werden. Die Umsetzung kann unter diskontinuierlichen, kontinuierlichen oder semi-kontinuierlichen Bedingungen erfolgen. Die Reaktionszeiten betragen im Allgemeinen 0,5 Stunden bis 10 Stunden.

- Das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem kann homogen oder heterogen sein. Das Katalysatorsystem kann auch in immobilisierter Form verwendet werden. Geeignete Träger sind z. B. Ionenaustauscher, wobei z. B. ionische Gruppen an der Diphosphinverbindung, z. B. bestimmte oben definierte Substituenten Q im Rest R⁵, in Wechselwirkung mit ionischen Gruppen am Ionenaustauscher treten. Die Immobilisierung kann erfolgen, indem eine Lösung des Katalysatorsystems zum Ionenaustauscher gegeben wird, wobei das Katalysatorsystem haften bleibt.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in der Flüssigphase durchgeführt. Die Flüssigphase kann vom eingesetzten Pentennitril oder der eingesetzten hydroxygruppenhaltigen Verbindung gebildet werden. Alternativ oder zusätzlich kann sie auch aus einem Lösungsmittel bestehen. Es kann ein beliebiges inertes Lösungsmittel verwendet werden. Beispiele hierfür sind Sulfoxide und Sulfone, z. B. Dimethylsulfoxid, Diisopropylsulfon oder Tetrahydrothiophen-2,2-dioxid, 2-Methylsulfolan, 3-Methylsulfolan, 2-Methyl-4-butylsulfolan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol; Ester, wie Methylacetat und Butyrolacton; Ketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon; Alkohole, wie Methanol und Ethanol, Ether, wie Tetrahydrofuran, Anisol, 2,5,8-Trioxanonan, Diphenylether und Diisopropylether; Amide, wie Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon.

- Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt vorzugsweise unter weitgehendem Ausschluss von Sauerstoff. Zu diesem Zweck wird das Reaktionsgefäß z. B. mehrfach evakuiert und mit Schutzgas, z. B. Stickstoff, belüftet. Reaktanden, Lösungsmittel und Katalysatorsystem werden unter Luftausschluss zugegeben.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann z. B. wie folgt durchgeführt werden: 2-Pentennitril, 3-Pentennitril, 4-Pentennitril oder ein Gemisch hiervon, die hydroxylgruppenhaltige Verbindung, das Katalysatorsystem und gegebenenfalls ein Lösungsmittel werden in ei-

10

nen druckfesten Reaktor eingefüllt. Danach wird Kohlenmonoxid aufgespresst und der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Gegebenenfalls kann durch Nachpressen von Kohlenmonoxid bzw. durch Ablassen von Kohlenmonoxid der Reaktionsdruck
5 eingestellt werden. Nach der Umsetzung kann das Gemisch abgekühlt und entspannt werden. Die Cyanvaleriansäure oder ihre Ester können aus den Gemischen nach üblichen Verfahren, z. B. durch fraktionierte Destillation, isoliert werden.

- 10 Das eingesetzte Katalysatorsystem kann unter den Reaktionsbedingungen in situ gebildet werden. Alternativ und bevorzugt wird das Katalysatorsystem jedoch vorab hergestellt. Hierzu werden z. B. die Palladium(II)-Verbindung, der zweizählige Diphosphinligand und gegebenenfalls eine Anionenquelle jeweils in gegenseitig
15 mischbaren Lösungsmitteln gelöst oder suspendiert und die Lösungen oder Suspensionen vereinigt. Die Palladium(II)-Diphosphin-Komplexverbindung kann dann, gegebenenfalls nach Zugabe eines Löslichkeitserniedrigenden Verdünnungsmittels, z. B. durch Filtration isoliert werden.

20

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Beispiel 1

25

- 28 mg (0,125 mmol) Palladium(II)-acetat, 155 mg (0,5 mmol) eines Gemisches von 1,3-Bis(1,5-cyclooctylenphosphino)ethan und 1,2-Bis(1,4-cyclooctylenphosphino)ethan und der gemischten Verbindungen mit 1,5- und 1,4-Cyclooctylengruppen (bcope), 445 mg
30 (2,0 mmol) 9-Anthracencarbonsäure und 3 ml (31 mmol) 3-Pentennitril wurden in 10 ml Diphenylether und 5 ml Methanol aufgenommen und in einen 100 ml Autoklaven eingefüllt. Nach Schließen des Autoklaven wurde ein Kohlenmonoxiddruck von 40 bar aufgespresst. Der Autoklav wurde auf 150 °C erhitzt und der Gesamtdruck auf 60 bar
35 eingestellt. Nach der in Tabelle 1 angegebenen Reaktionszeit wurde die Umsetzung durch Abkühlen des Autoklaven beendet. Der Autoklav wurde entspannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht.

40 Beispiel 2

- Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch die Umsetzung in einem 300 ml-Autoklaven durchgeführt wurde und folgende Reaktanden in den angegebenen Mengen eingesetzt wurden: 112 mg (0,5 mmol) Pal-
45 ladium(II)-acetat, 845 mg (2,0 mmol) 1,2-Bis(dicyclohexylphos-

11

phino)ethan, 2,2 g (10 mmol) 9-Anthracencarbonsäure, 12 ml (124 mmol) 3-Pentennitril, 20 ml Methanol und 40 ml Diphenylether.

Beispiel 3

5

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch folgende Reaktanden in den angegebenen Mengen verwendet wurden: 28 mg (0,125 mmol) Palladium(II)-acetat, 116 mg (0,375 mmol) bcope, 445 mg (2,0 mmol) 9-Anthracencarbonsäure, 10 ml (103 mmol) 3-Pentennitril und 15 ml
10 Methanol.

Beispiel 4

Für dieses Beispiel wurde der Palladium(II)-diphosphinkomplex
15 vorab hergestellt.

1,0 g (4,4 mmol) Palladium(II)-acetat wurden in 50 ml Aceton gelöst, 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und über Celit abfiltriert. Zum Filtrat gab man eine Suspension von 2,1 g
20 (4,4 mmol) bcope in 50 ml Aceton und rührte 1 h bei Raumtemperatur. Der entstandene hellgelbe Feststoff (bcope)Pd(OAc)₂ wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2,2 g (94 %).

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch folgende Reaktanden in
25 den angegebenen Mengen eingesetzt wurden: 67 mg (0,125 mmol) (bcope)Pd(OAc)₂, 445 mg (2,0 mmol) Anthracencarbonsäure, 10 ml (103 mmol) 3-Pentennitril und 15 ml Methanol. Die Ergebnisse sind jeweils in der nachstehenden Tabelle angegeben.

30

Beispiel	Reaktionszeit	Umsatz 3-PN	TON	TOF	Sel. (CVE)	Sel. (5-CVE)
1	6 h	90 %	192	32	90 %	70 %
2	15 h	40 %	85	14	90 %	71 %
3	3 h	57 %	470	157	90 %	72 %
4	3 h	62 %	494	165	90 %	72 %

35

CVE = Cyanvaleriansäureester

TON = Turn-Over-Number

40

TOF = Turn-Over-Frequency

Der Vergleich von Beispiel 4 mit Beispiel 3 zeigt, dass durch Verwendung des vorab gebildeten, definierten (bcope)Pd(OAc)₂-Komplexes eine Verbesserung der Katalysatoraktivität erreicht wird.
45 Ein weiterer Vorteil in der Verwendung des definierten, vorab ge-

12

bildeten Komplexes liegt darin, dass ein Überschuss an Diphosphinverbindung nicht erforderlich ist.

Beispiel 5

5

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung eines Gemisches von 1,3-Bis-(1,4-cyclooctylenphosphinomethyl)phenylamin, 1,3-Bis-(1,5-cyclooctylenphosphinomethyl)phenylamin, 1-(1,4-cyclooctylenphosphinomethyl)-3-(1,5-cyclooctylenphosphinomethyl)phenylamin.

10

1,2 g (0,035 mol) Paraformaldehyd werden in 100 ml Toluol suspendiert und die Suspension auf 65 °C erwärmt. 1,6 ml (0,0175 mol) Anilin und 5 g (0,035 mol) eines Gemisches von 1,4-Cyclooctenylphosphan und 1,5-Cyclooctenylphosphan werden zugegeben. Nach 5 h erhält man eine klare Lösung, die nach Abkühlen eingeeengt wird. Der Rückstand wird in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und das Chelatphosphan durch Zugabe von Ethanol ausgefällt. Nach Filtration wird der weiße Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4,8 g (68 %).

20

Beispiel 6

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von

1,3-Bis-(1,4-cyclooctylenphosphinomethyl)(2,4-difluorphenyl)amin, 1,3-Bis-(1,5-cyclooctylenphosphinomethyl)(2,4-difluorphenyl)amin, 1-(1,4-cyclooctylenphosphinomethyl)-3-(1,5-cyclooctylenphosphinomethyl)(2,4-difluorphenyl)amin (aza-bcope).

1,2 g (0,035 mol) Paraformaldehyd werden in 100 ml Toluol suspendiert und die Suspension auf 65 °C erwärmt. 1,8 ml (0,0175 mol) 2,4-Difluoranilin und 5 g (0,035 mol) eines Gemisches von 1,4-Cyclooctenylphosphan und 1,5-Cyclooctenylphosphan werden zugegeben und die Lösung über Nacht bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Ether ausgefällt. Der weiße Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,4 g (70 %).

40 Beispiel 7

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung eines Gemisches der Komplexe 1,3-Bis-(1,4-cyclooctylenphosphinomethyl)(2,4-difluorphenyl)amin-Pd(OAc)₂, 1,3-Bis-(1,5-cyclooctylenphosphinomethyl)(2,4-difluorphenyl)amin-Pd(OAc)₂ und 1-(1,4-cyclooctylen-

45

13

phosphinomethyl)-3-(1,5-cyclooctylenphosphinomethyl)(2,4-difluorphenyl)amin-Pd(OAc)₂.

0,45 g (2,0 mmol) Palladium(II)-acetat wurden in 50 ml Aceton gelöst, 2 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celit abfiltriert. Zum Filtrat gab man eine Suspension von 0,88g (2,2 mmol) azabcope in 50 ml Aceton und rührte 1 h lang bei Raumtemperatur. Der entstandene hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,1 g (88 %).

10

Beispiel 8

Dieses Beispiel veranschaulicht die Carbonylierung von 3-Pentennitril unter Verwendung des (aza-bcope)Pd(OAc)₂-Komplexes. Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch die folgenden Reaktanden in den angegebenen Mengen eingesetzt wurden: 79 mg (0,125 mmol) (aza-bcope)Pd(OAc)₂ (siehe Beispiel 7), 445 mg (2,0 mmol) Anthracencarbonsäure, 10 ml (103 mmol) 3-Pentennitril und 15 ml Methanol.

20

Beispiel	Reaktionszeit	Umsatz 3-PN	TON	TOF	Sel. (CVE)	Sel. (5-CVE)
8	3 h	75 %	598	200	90 %	71 %

25

Der Vergleich von Beispiel 8 mit Beispiel 4 zeigt, dass das Katalysatorsystem (aza-bcope)PD(OAc)₂ eine deutlich höhere Katalysatoraktivität aufweist.

30

35

40

45



Patentansprüche

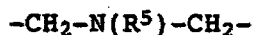
- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Cyanvaleriansäure oder deren Estern durch Umsetzung von 2-, 3- oder 4-Pentennitril oder Gemischen hiervon mit Kohlenmonoxid und einer Hydroxylgruppen-haltigen Verbindung in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das umfasst:
- 10 (i) eine Palladium(II)-Verbindung
(ii) einen zweizähligen Diphosphinliganden und
(iii) eine Anionenquelle.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Diphosphinligand folgende allgemeine Strukturformel aufweist:
- $$\text{R}^1\text{R}^2\text{P-X-PR}^3\text{R}^4$$
- 20 worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl mit bis zu 4 kondensierten aromatischen Ringen, C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, oder R^1 und R^2 gemeinsam und/oder R^3 und R^4 gemeinsam für C_2 - bis C_{20} -Alkylen, Arylen oder Heteroarylen mit bis zu 4 aromatischen Ringen oder C_7 - bis C_{20} -Aralkylen stehen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und X für einen zweiwertigen verbrückenden Rest steht, wobei die flankierenden Phosphoratome durch 1 bis 10 Atome getrennt sind.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils für einen unsubstituierten, gegebenenfalls verzweigten, gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen oder R^1 und R^2 gemeinsam und/oder R^3 und R^4 gemeinsam einen gegebenenfalls verzweigten, gegebenenfalls cyclischen Alkylenrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ausbilden.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 , R^3 und R^4 ausgewählt sind unter Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, s-Butyl, t-Butyl- und/oder Cyclohexylresten oder R^1 und R^2 gemeinsam und/oder R^3 und R^4 gemeinsam einen Pentamethylen-, Hexamethylen- oder Cyclooctylenrest ausbilden.
- 45



15

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass X für eine gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Alkylenkette steht.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass X für

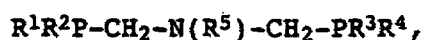


- steht, worin R^5 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_6 - bis C_{20} -Aryl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_3 - bis C_{20} -Heteroaryl, C_2 - bis C_{21} -Acyl, wobei die vorgenannten Reste mit Substituenten, ausgewählt unter $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2^-$, $-\text{CO}_2\text{R}^6$, $-\text{CONR}^6_2$, Halogen, $-\text{NR}^6_2$, $-\text{OR}^6$, $-\text{NR}^6_3^+$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_3\text{R}^6$, $-\text{SO}_2\text{R}^6$, SO_2NR^6_2 und SiR^7_3 substituiert sein können bzw. in den vorgenannten Resten 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome durch N oder O ausgetauscht sein können, sowie für eine Nitro-, Nitril-, Sulfinyl-, Sulfonylgruppe oder SiR^7_3 stehen kann, wobei R^6 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_6 - bis C_{14} -Aryl und R^7 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_6 - bis C_{14} -Aryl stehen kann.

- 25 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Anionquelle eine organische Säure mit einem pK_a -Wert von 3,5 oder höher ist.

8. Diphosphinverbindung der allgemeinen Strukturformel

30



- worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl mit bis zu 4 kondensierten aromatischen Ringen, C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, oder R^1 und R^2 gemeinsam und/oder R^3 und R^4 gemeinsam für C_2 - bis C_{20} -Alkylen, Arylen oder Heteroarylen mit bis zu 4 aromatischen Ringen oder C_7 - bis C_{20} -Aralkylen stehen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und R^5 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_6 - bis C_{20} -Aryl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_3 - bis C_{20} -Heteroaryl, C_2 - bis C_{21} -Acyl, wobei die vorgenannten Reste mit Substituenten, ausgewählt unter $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2^-$, $-\text{CO}_2\text{R}^6$, $-\text{CONR}^6_2$,



16

Halogen, $-\text{NR}^6_2$, $-\text{OR}^6$, $-\text{NR}^6_3^+$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_3\text{R}^6$, $-\text{SO}_2\text{R}^6$, SO_2NR^6_2 und SiR^7_3 substituiert sein können bzw. in den vorgenannten Resten 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome durch N oder O ausgetauscht sein können, sowie für eine Nitro-, Nitril-, Sulfinyl-, Sulfonylgruppe oder SiR^7_3 stehen kann, wobei R^6 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_6 - bis C_{14} -Aryl und R^7 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_6 - bis C_{14} -Aryl stehen kann, mit der Maßgabe, dass Verbindungen ausgeschlossen sind, in denen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich sind und für Phenyl stehen, und R^5 für CHMePh , CHMeCO_2Me , CHMeCO_2Et , endo-(1R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ steht; R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich sind und für Cyclohexyl stehen und R^5 für CHMePh oder CHMeCO_2H steht; R^1 und R^2 gemeinsam sowie R^3 und R^4 gemeinsam für Cyclooctylen stehen und R^5 für CHMePh steht.

9. Katalysatorzusammensetzung, umfassend eine Palladium(II)-Verbindung und eine Diphosphinverbindung der allgemeinen Strukturformel



worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl mit bis zu 4 kondensierten aromatischen Ringen, C_7 - bis C_{20} -Aryl, die gegebenenfalls substituiert sein können, oder R^1 und R^2 gemeinsam und/oder R^3 und R^4 gemeinsam für C_2 - bis C_{20} -Alkylen, Arylen oder Heteroarylen mit bis zu 4 aromatischen Ringen oder C_7 - bis C_{20} -Arylkylen stehen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und R^5 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_6 - bis C_{20} -Aryl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_7 - bis C_{20} -Aryl, gegebenenfalls mit C_1 - bis C_6 -Alkyl substituiertes C_3 - bis C_{20} -Heteroaryl, C_2 - bis C_{21} -Acyl, wobei die vorgenannten Reste mit Substituenten ausgewählt unter $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2^-$, $-\text{CO}_2\text{R}^6$, $-\text{CONR}^6_2$, Halogen, $-\text{NR}^6_2$, $-\text{OR}^6$, $-\text{NR}^6_3^+$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_3\text{R}^6$, $-\text{SO}_2\text{R}^6$, SO_2NR^6_2 und SiR^7_3 substituiert sein können bzw. in den vorgenannten Resten 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome durch Heteroatome ausgetauscht sein können, sowie für eine Nitro-, Nitril-, Sulfinyl-, Sulfonylgruppe oder SiR^7_3 stehen kann, wobei R^6 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_6 - bis C_{14} -Aryl und R^7 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_6 - bis C_{14} -Aryl stehen kann.