

Entwicklung nachhaltiger Katalysatorsysteme und deren Anwendung in nachhaltigen Reaktionen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie der Fakultät für Biologie, Chemie und
Geowissenschaften der Universität Bayreuth

vorgelegt von

M.Sc. Sonja Fehn

geboren in Lichtenfels

Bayreuth, 2017

Die vorliegende Arbeit wurde in einem Zeitraum von Oktober 2013 bis Dezember 2016 in Bayreuth am Lehrstuhl Anorganische Chemie II unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Rhett Kempe angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 12.04.2017

Zulassung durch das Leitungsgremium: 26.04.2017

Wissenschaftliches Kolloquium: 28.09.2017

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Stefan Schuster

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Rhett Kempe (Erstgutachter)

Dr. Günter Motz (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Frank Hahn (Vorsitz)

Prof. Dr. Andreas Greiner

Jahreslosung 2017: „*Ich schenke euch ein neues Herz und lege einen neuen Geist in euch.*“ (Hesekiel 36,26)

Für meine lieben Eltern Ingrid und Joachim Lippert und meinen Mann Markus Fehn,
die mich immer unterstützt haben.

Abkürzungsverzeichnis

Ap ^{TMAH}	(4-Methyl-pyridin-2-yl)-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-amin
Ap ^{TMSH}	4-Methyl-2-[(trimethylsilyl)-amino]-pyridin
BET	Brunauer Emmett Teller
cod	<i>cis</i> -1,5-Cycloooktadien
[Cu(Ap ^{TMS}) ₂]	Dimer des Kupferaminopyridinatokomplexes
Cu/C	Kupfer auf Aktivkohle geträgert
DCP	Dicumylperoxid
EJ	Exajoule = 10 ¹⁸ Joule
EtOH	Ethanol
EtOAc	Ethylacetat
GC	Gaschromatographie
Gew.%	Gewichtsprozent
H ₂ O	vollentsalztes (VE) Wasser
IR	Infrarotspektroskopie
HTT1800	kommerziell erhältliches Polysilazan
M@SiCN	Metall auf Siliziumcarbonitrid geträgert
M@SiC	Metall auf Siliziumcarbosilan geträgert
NC	Nanocluster
NLDFT	nicht lokale Dichtefunktionaltheorie
NMI	<i>N</i> -Methylimidazol
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PEOH	hydroxyfunktionalisiertes Polyethylen
PDC	präkeramisches, anorganisches Polymer

ppm	Teile von einer Million (engl.: parts per million)
PTSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
PXRD	Röntgenpulverbeugungsmessungen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Rh/Al ₂ O ₃	Rhodium auf Aluminiumoxid geträgert
[Rh(Ap ^{TMA})(cod)]	Rhodiumaminopyridinatokomplex
Rh/C	Rhodium auf Aktivkohle geträgert
Rh@SiCN	Rhodium auf Siliziumcarbonitrid geträgert
p-Rh@SiCN	Rhodium auf porösem Siliziumcarbonitrid geträgert
RT	Raumtemperatur
SMP-10	kommerziell erhältliches Polycarbosilan
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
THF	Tetrahydrofuran

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
1. Zusammenfassung / Summary	11
1.1. Summary	11
1.2. Zusammenfassung	15
2. Einleitung	19
3. Übersicht über die Ergebnisse der Dissertation.....	27
3.1. Synopsis.....	27
3.2. Eigenanteil	40
4. Robuste, geträgerte Rhodiumnanocluster: Synthese und Anwendung in der selektiven Hydrierung von Lignin basierten Verbindungen	42
4.1. Einleitung	43
4.2. Ergebnisse und Diskussion	44
4.3. Zusammenfassung.....	51
4.4. Experimenteller Teil.....	52
4.5. Danksagung	54
4.6. Literaturverweise	54
4.7. Zusätzliche Informationen	58
5. Ein wiederverwendbarer Katalysator für die selektive, oxidative Dehydrierung von <i>N</i>-Heterozyklen.....	65
5.1. Einleitung	66
5.2. Ergebnisse und Diskussion	67
5.3. Zusammenfassung.....	73
5.4. Danksagung	73
5.5. Literaturverweise	73
5.6. Zusätzliche Informationen	75

6. Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht.....	99
6.1. Einleitung	100
6.2. Ergebnisse und Diskussion	101
6.3. Zusammenfassung.....	108
6.4. Literaturverweise	108
6.5. Zusätzliche Informationen	110
7. Liste der Publikationen	199
8. Danksagung.....	201
9. (Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen	205

1. Zusammenfassung / Summary

1.1. Summary

The aim of this thesis was the synthesis of novel catalysts and the development of sustainable, catalytic reactions based on biomass, for the production of chemicals, polymers, bioactive components and pharmaceuticals. Therefore, especially noble metal and transition metal catalysts based on supported metal nanoparticles on ceramic support materials like siliconcarbide (SiC) und siliconcarbonitride (SiCN) have been synthesized and characterized. Their catalytic activity could be shown in selective hydrogenation reactions of phenol to cyclohexanone and oxidation reactions of tetrahydrochinolines to chinolines. Additionally, selective heterocoupling of styrene derivatives with vinyl arenes and vinyl naphthalenes has been investigated as an example of metal-free, acid catalyzed reaction. (**Figure 1-1**)

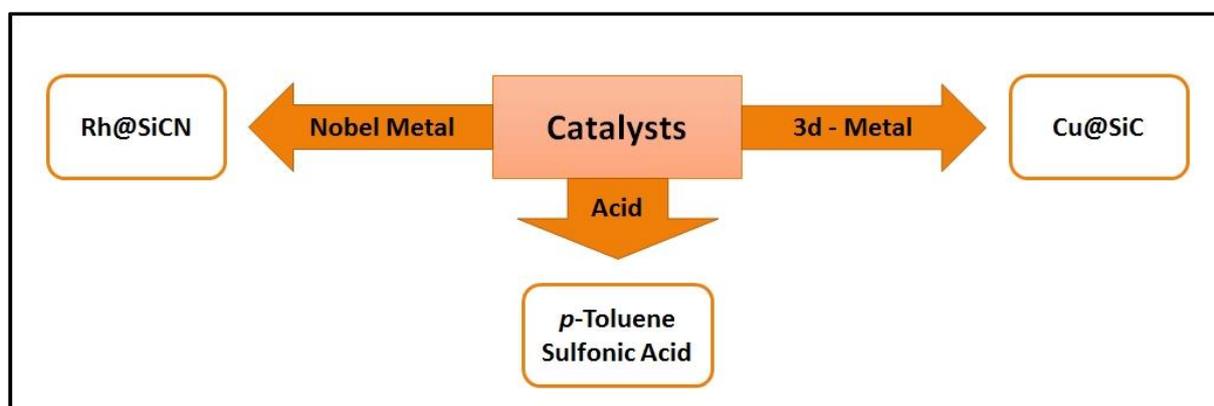


Figure 1-1: Novel catalysts for the development of sustainable, catalytic reactions: Rh@SiCN, Cu@SiC and *p*-Toluenesulfonic acid.

A nanocomposite with rhodium nanoparticles as active metal site and a siliconcarbonitride (SiCN) ceramic as support was exemplarily synthesized for a noble metal catalyst. The synthesis was carried out by transmetalation, the transfer of the metal from a [Rh(Ap^{TMA})(cod)] complex to the commercial available preceramic polymer HTT1800, and subsequent pyrolysis at 1100°C. To increase the low surface area of the ceramic and thus improve the accessibility of the rhodium nanoparticles, a hydroxyl terminated polyethylene (PEOH), which decomposes under pyrolysis and generates high surface areas, was introduced. The characterization of the synthesized nanocomposite resulted in transmission electron microscopy (TEM), powder X-ray diffraction (PXRD) and nitrogen sorption measurements. The catalyst could be analyzed in the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone under

very mild conditions. The rhodium catalyst shows significant higher activity compared to other commercial available rhodium catalysts or comparative values from literature.

The replacement of expensive and rare noble metals is a major aim in sustainability. Therefore, the second part of this thesis deals with the use of copper as a cheap and economic catalyst. The synthesized copper nanocomposites have been pyrolyzed at 750 °C to keep the size of the nanoparticles small. An increase of the surface area was conducted by structuring with PEOH. The oxidative dehydrogenation of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline was chosen as a possible application of the catalyst. Caused by the use of low amounts of the base *N*-Methylimidazol (NMI) and TEMPO (Tetramethylpiperidinyloxy) in this reaction, we use for the synthesis the precursor polycarbosilane (SMP-10), which is more stable among basic conditions. The synthesized materials are also characterized with scanning electron microscopy (SEM), infrared microscopy (IR), nitrogen sorption measurements, TEM and PXRD. In the oxidative dehydrogenation the porous Cu@SiC catalyst shows six times higher activity compared to the commercial available Cu/C catalyst.

During studies in the catalyst behavior of the Rh@SiCN material, β -alkylation of alkenes like styrene was examined, respectively. Thereby a dimerization product of the styrene could be isolated. However, this reaction occurs without the expensive Rh@SiCN catalyst, only in the presence of an acid and a carbonylic compound. Therefore, the third part of this thesis deals with a metal-free, acid catalyzed reaction, the selective heterocoupling of styrene derivatives with vinyl arenes and vinyl naphthalenes. A number of several products could be isolated for this system, forming a motive of pharmaceuticals like tamoxifen. A mechanistic proposal, proposing the transfer of the proton to the carbonylic compound after the C-C- coupling, was confirmed by computational studies of the energy profiles of the transfer states and the coordinative complexes.

1.2. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuartiger Katalysatoren und die Entwicklung nachhaltiger, katalytischer Reaktionen ausgehend von Biomasse zur Herstellung von Chemikalien, Polymeren, bioaktiven Komponenten und Pharmazeutika. Dabei wurden vor allem Edelmetall- und Übergangsmetallkatalysatoren auf der Basis von Metallnanopartikeln, geträgert auf keramischen Materialien wie SiC und SiCN, hergestellt und charakterisiert. Deren katalytische Aktivität konnte in selektiven Hydrierungsreaktionen wie Phenol zu Cyclohexanon bzw. Oxidationsreaktionen wie Tetrahydrochinolin zu Chinolin nachgewiesen werden. Des Weiteren wurde als Beispiel für eine metallfreie, säurekatalysierte Reaktion die selektive Heterokopplung von Styrolderivaten mit Vinylarenen und Vinylnaphthalenen untersucht (**Abbildung 1-1**).

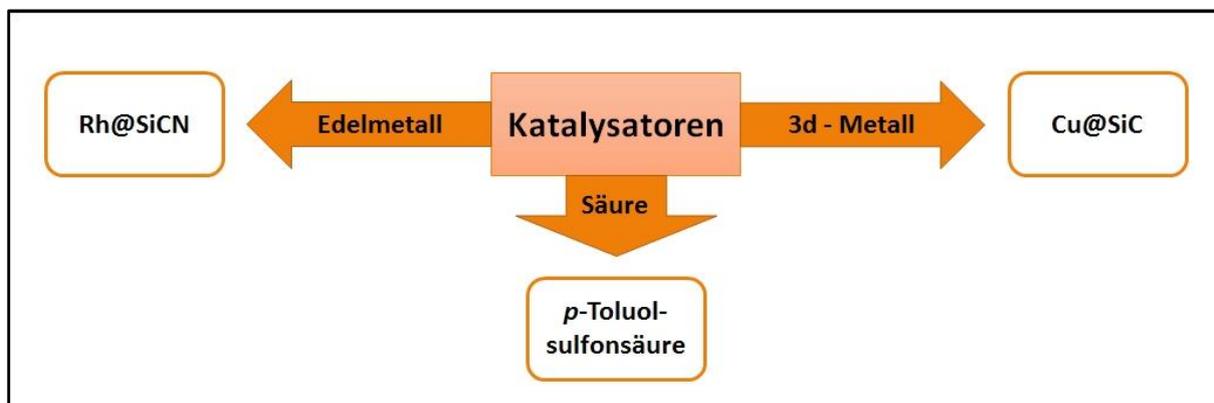


Abbildung 1-1: Neuartige Katalysatoren für die Entwicklung nachhaltiger, katalytischer Reaktionen: Rh@SiCN, Cu@SiC und *p*-Toluolsulfonsäure.

Beispielhaft für einen Edelmetallkatalysator wurde ein Nanokomposit mit Rhodiumnanopartikeln als aktives Metallzentrum und einer Siliziumcarbonitrid (SiCN) Keramik als Träger hergestellt. Die Synthese erfolgte durch Transmetallierung, d.h. durch Übertragung des Metalls, ausgehend von einem $[\text{Rh}(\text{Ap}^{\text{TMA}})(\text{cod})]$ - Komplex auf das kommerziell erhältliche präkeramische Polymer HTT1800 und anschließender Pyrolyse bei 1100°C. Um die sonst geringe Oberfläche der Keramik zu erhöhen und damit die Zugänglichkeit der Rhodiumnanopartikel zu verbessern, wurde hydroxylfunktionalisiertes Polyethylen (PEOH) eingebracht, das beim Pyrolyseprozess durch Zersetzung hohe Oberflächen generiert. Die Charakterisierung der synthetisierten Nanokomposite erfolgte vor allem durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Röntgenbeugungsmessungen (PXRD) und Stickstoffsorptionsmessungen. Der Katalysator konnte in der selektiven

Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon unter sehr milden Bedingungen untersucht werden und zeigte eine deutlich höhere Aktivität im Vergleich zu anderen kommerziellen Rhodiumkatalysatoren oder Vergleichswerten aus der Literatur.

Der Ersatz von teuren und seltenen Edelmetallkatalysatoren durch „base metals“ ist ein wichtiges Ziel in der Nachhaltigkeit, deshalb beschäftigt sich der zweite Teil der Arbeit mit der Verwendung von Kupfer als kostengünstigeren und ökonomischen Katalysator. Die synthetisierten Kupfernanokomposite wurden bei 750°C pyrolysiert, damit die Größe der Nanopartikel klein gehalten wird. Um die Oberfläche zu erhöhen wurde ebenfalls mit PEOH strukturiert. Die oxidative Dehydrierung von 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin wurde als mögliche katalytische Anwendung gewählt. Da bei dieser Reaktion geringe Mengen an Base *N*-Methylimidazol (NMI) und TEMPO (Tetramethylpiperidinyloxyl) nötig sind, verwendet man für die Synthese den Polycarbosilanpräkursor SMP-10, der auch bei geringeren Pyrolysetemperaturen deutlich höhere Stabilität gegenüber Basen zeigt. Die synthetisierten Materialien wurden ebenfalls mit Rasterelektronenmikroskopie (REM), Infrarotspektroskopie (IR), Stickstoffsorptionsmessungen, TEM und PXRD charakterisiert. In der oxidativen Dehydrierung weist der poröse Cu@SiC Katalysator eine sechsmal so hohe Aktivität auf wie ein kommerziell erhältlicher Cu/C Katalysator.

Während der Studien zum Katalysatorverhalten des Rh@SiCN Katalysators wurde dieses unter anderem in der β -Alkylierung von Alkenen wie Styrol untersucht. Dabei konnte ein Dimerisierungsprodukt des Styrols isoliert werden. Diese Reaktion fand jedoch auch ohne den teuren Rh@SiCN Katalysator, nur in Gegenwart einer Säure und einer Carbonylverbindung statt. Deshalb beschäftigt sich der dritte Teil der Arbeit mit einer metallfreien, säurekatalysierten Reaktion, der selektiven Heterokopplung von Styrolderivaten mit Vinylarenen und Vinylnaphthalenen. Für dieses System konnte eine Vielzahl verschiedener Produkte isoliert werden, welche vor allem ein Grundgerüst für Pharmazeutika wie Tamoxifen bilden. Ein mechanistischer Vorschlag, welcher die Übertragung des Protons auf die Carbonylverbindung nach der C-C Bindungsknüpfung vorschlägt, wurde durch Berechnung der Energieprofile der Übergangszustände und der koordinativen Komplexe bestätigt.

2. Einleitung

Gegenwärtig wird der weltweite Energieverbrauch von ca. 439 EJ durch ein Drittel Erdöl, ein Viertel Erdgas, 30 % durch Hartkohle und ein geringer Teil durch Weichbraunkohle und Uran gedeckt.^[1] Etwa 20 % weltweit (11 % in Deutschland siehe **Abbildung 2-1**^[2]) steuern erneuerbare Ressourcen bei. Die Verwendung von nachhaltigen Energiequellen wird immer weiter ausgebaut und optimiert angesichts abnehmender Energiereserven, die mit derzeitigen Methoden gefördert werden können (39 000 EJ ^[1]), eines steigenden Kraftstoffbedarfs und zunehmendem Bewusstsein über Klimaveränderungen, aufgrund starker Erderwärmung durch anhaltend hohe Emission von Treibhausgasen.^[3]

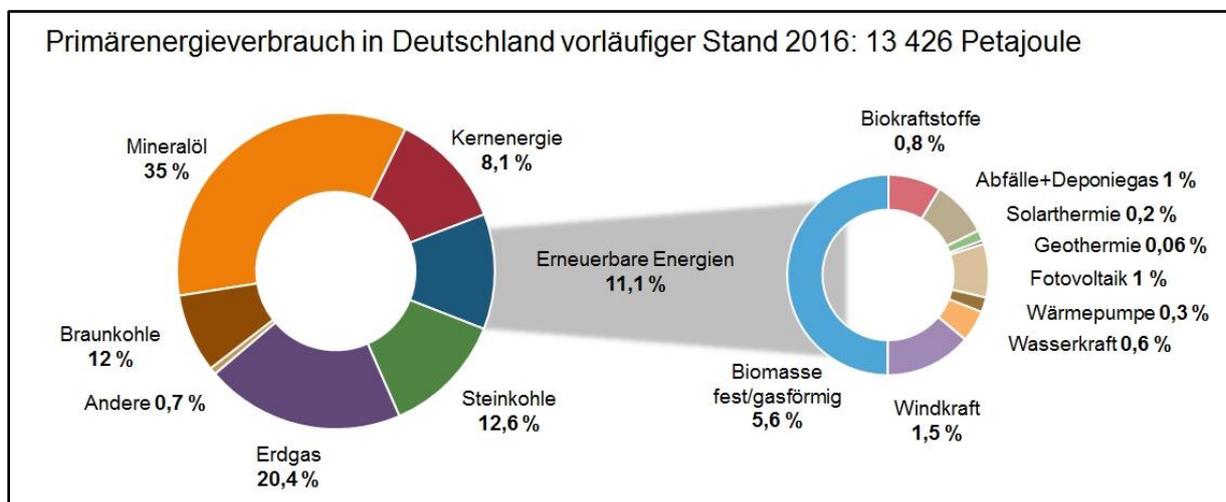


Abbildung 2-1: Primärenergieverbrauch in Deutschland 2016 von 13 426 Petajoule: 35 % Mineralöl, 20 % Erdgas, 13 % Steinkohle, 12 % Braunkohle, 8 % Kernenergie, 11 % Erneuerbare Energien.

Neben Wind- und Wasserkraft, Solar- und Geothermalenergie hat die Biomasse immer stärker an Bedeutung zugenommen. Im Vergleich zu anderen Ressourcen ist ihre Energie in Form von chemischen Bindungen gespeichert und kann damit neben der Gewinnung von Energie für Strom als einzige Quelle für organischen Kohlenstoff auf der Erde genutzt werden.^[4] Damit ist die Biomasse ein perfektes Äquivalent für die Herstellung von flüssigen Kraftstoffen, Ölen und Chemikalien^[5] und eine unendliche Ressource, die einen geschlossenen CO₂ Kreislauf mit sich bringt, da das entstehende Kohlenstoffdioxid durch Verbrennung beim anschließenden Nachwachsen der Biomasse wieder aufgenommen wird.^[6,7]

Die häufigste Form der Biomasse ist Lignozellulose mit einer jährlichen Produktion von 170 Millionen Tonnen. Außerdem steht sie im Gegensatz zu Mais und Stärke nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelindustrie.^[7] Bisher werden aus Erdöl durch fraktionierte Destillation Kohlenwasserstoffe gebildet, die für Benzin, Diesel und Flugtreibstoff oder nach Sauerstoffadditionsschritten für die Herstellung von Chemikalien eingesetzt werden. Ausgehend von Lignozellulose, welche hauptsächlich aus Zellulose (50-70 %), Hemizellulose (10-40 %) und Lignin (10-30 %) besteht^[8], muss über neuartige Syntheserouten nachgedacht werden, um daraus Kraftstoffe und Chemikalien produzieren zu können. Nach mehreren Schritten der Vorbehandlung und Hydrolyse können aus Lignozellulose verschiedene Plattformchemikalien generiert werden. Die Umwandlung in Kohlenwasserstoffe ist jedoch ein komplexer Prozess, bei dem mehrere Reaktionsschritte zur Defunktionalisierung notwendig sind.^[8] Um diese vielfältigen Reaktionen wie Dehydrierung, Hydrierung, Decarboxylierung, C-O-Hydrogenolyse und C-C-Bindungsknüpfung und Spaltung ermöglichen zu können, müssen eine Vielzahl neuer Katalysatoren entwickelt werden, die diese Reaktionen möglichst effizient, selektiv und bei geringen Prozesstemperaturen und -drücken katalysieren.

Um einen Teil für diese notwendige Vielfältigkeit beitragen zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit drei verschiedene Katalysatorsysteme entwickelt, zwei heterogene Katalysatoren und ein säurekatalysiertes System für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen und C-C Bindungsknüpfungen.

Für die heterogenen Katalysatoren wurden keramische Trägermaterialien, wie Siliziumcarbonitrid oder Siliciumcarbid, verwendet. Diese können aus anorganischen Polymeren zum Beispiel Polysilazanen oder Polysilanen hergestellt werden. Durch eine molekulare Syntheseroute mit Übertragung des Metalls von einem Metallamidopyridinatokomplex auf den Präkursor (=Transmetallierung) und anschließender Pyrolyse, werden fein verteilte Metallnanopartikel innerhalb des Trägers gebildet und stabilisiert. (**Abbildung 2-2**) Das entstehende Material zeichnet sich durch hohe Temperaturstabilität, Korrosionsresistenz und Chemikalienbeständigkeit aus.^[9] Auf diesem Wege konnten schon verschiedene Metallnanokomposite von unserer Arbeitsgruppe^[10-16] generiert werden. Diese wurden von Forberg *et al.* als heterogene Katalysatoren beispielsweise in der nachhaltigen Synthese von Pyrrolen^[13] eingesetzt. Nach erfolgreicher Generierung von

Iridiumnanopartikeln mit einer Partikelgröße von 1.1 nm in einer SiCN Matrix, konnten nach dem „*borrowing hydrogen or hydrogen autotransfer*“ Mechanismus^[14] verschiedene Pyrrole durch akzeptorfreie Dehydrierung aus 1,2-Aminoalkoholen und sekundären Alkoholen hergestellt werden. Ein weiteres Beispiel der nachhaltigen Chemie zeigt die Entwicklung eines bimetalischen Pd₂Ru-Katalysators. Dieser weist die Eigenschaften auf, sowohl die Hydrierung als auch die Dehydrierung und damit die reversible Speicherung von Wasserstoff (6.8 Gew.%) über das Molekül *N*-Ethylcarbazol zu ermöglichen.^[15] Außerdem konnte durch die Verwendung von billigeren, unedleren Metallen unter anderem in der selektiven Hydrierung von Nitroderivaten^[16] oder in der Oxidation von Alkanen^[10] gezeigt werden, dass dadurch Ressourcen geschont werden können.

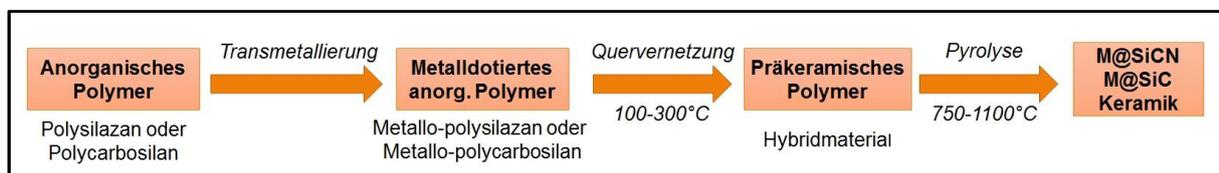


Abbildung 2-2: Molekulare Syntheseroute für eine metallhaltige, polymerbasierte M@SiC oder M@SiCN Keramik.

Da die M@SiCN - Katalysatoren nur eine geringe spezifische Oberfläche aufweisen, wurden verschiedene Methoden zur Strukturierung entwickelt. Neben der *self-sacrificial template* Methode^[17,18] wurde auch die Ausbildung von Blockcopolymeren^[19-22] untersucht. Beide Methoden beruhen auf der Idee ein Polymer bei der Synthese des Grünkörpers zu zugeben, welches sich während der Pyrolyse wieder zersetzt und ein strukturiertes Material hinterlässt. Für die Strukturierung nach der *self-sacrificial template* Methode werden beispielsweise Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser von 60 nm mit dem präkeramischen Polymer vermischt und nach anschließender Vernetzung und Pyrolyse entsteht eine wabenförmige Struktur mit Oberflächen von ca. 100 m²g⁻¹.^[17,18] Im Fall des PEOH als Strukturierungsmittel findet eine kovalente Bindung des Polymers an den keramischen Präkursor unter Ausbildung eines Blockcopolymers statt. Nach anschließender Pyrolyse erhält man hierarchische Strukturen, zum Teil auch Fasern oder Lamellen, welche hohe Oberflächen bis 500 m²g⁻¹ aufweisen können.^[19,22] Die Anwendung dieser Materialien konnte auch hier in der nachhaltigen Chemie unter anderem in der Spaltung von Arylethern,^[22,23] einer Struktureinheit des Lignins, gezeigt werden. Dafür wurde eine Ni@SiC Keramik, durch die Ausbildung eines Blockcopolymers mit PEOH und

anschließender Pyrolyse, synthetisiert. Aber auch in der selektiven Hydrierung von Nitroderivaten^[18] oder Phenylacetylenen^[11] wurden hierarchisch strukturierte M@SiC und M@SiCN Katalysatoren verwendet.

Neben der Suche nach neuen Syntheserouten für die Herstellung von Chemikalien aus nachhaltigen Rohstoffen, ist auch die Entwicklung atomökonomischer Reaktionen zum Beispiel bei Additionsreaktionen nach wie vor eine Herausforderung.^[24] Bislang kommen vor allem Kreuzkupplungsreaktionen, Carbonylierungs- und Alkylierungsreaktionen zur Anwendung. Dabei beobachtet man eine C-C Bindungsknüpfung durch Addition eines Arylhalogenides an eine Mehrfachbindung.^[25] Die hohe Toxizität und Feuchtigkeitsempfindlichkeit ihrer Reaktanden machen diese Synthesen unattraktiv für die neuen Herausforderungen in der nachhaltigen Chemie. Ein effizientes Beispiel für eine derartige C-C Kupplungsreaktion ist die selektive Dimerisierung von α -Olefinen.^[26] Neben der Verwendung von homogenen und heterogenen Katalysatoren spielen dabei vor allem säurekatalysierte Reaktionen eine immer größere Rolle. Zusätzlich zu einer hohen Atomökonomie kann durch Verwendung einer einfachen Säure oder Base das Metall ersetzt werden und ein Beitrag für den Schutz und Erhalt unserer Elementressourcen geleistet werden. Säurekatalysatoren haben gegenüber Metallen, Oxiden oder Sulfiden den Vorteil, dass die aktiven Zentren bekannt sind und ihr chemisches Verhalten erklärt werden kann, was diese Katalysatoren einzigartig macht.^[27] Während Lewis-Säuren oft für katalysierte Reaktionen zur C-C, C-O oder C-N Bindungsbildung bekannt sind, werden Brønsted Säuren meistens für die Bildung oder Spaltung von C-O Bindungen, wie der Hydrolyse von Estern und Acetalen verwendet.^[28] Die Verwendung von Brønstedsäuren für C-C Bindungsknüpfung dagegen ist wenig entwickelt, jedoch gibt es immer mehr Publikationen vor allem für stärkere Brønstedsäuren wie Trifluormethansulfonsäure^[28] oder anorganische Feststoffe^[27], die als Säure fungieren wie Zeolithe oder chirale Säuren.^[29] Bislang finden sich in der Literatur für C-C Kupplungsreaktionen von Styrol mit Diarylethylenen oder Vinylnaphthalenen einige, meist metallkatalysierte Reaktionen. Dai *et al.* verwendete 2011 die Lewis-Säure $\text{In}(\text{OTf})_3$ mit einer Katalysatorbeladung von 10 mol%^[30], welche 2016 Nama *et al.* durch einen heterogenen Sn-Zeolith ersetzte.^[31] Des Weiteren wurden auch $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ bei der Umsetzung mit α -Oxo-ketenen Dithioacetalen mit elektronenziehenden Gruppen

herangezogen.^[32] Eine neu entwickelte Idee von Donohoe *et al.*, zeigt die Synthese von Cyclobutanen mit Hilfe des Oxidationsmittels Dess-Martin-Periodinan.^[33] Außerdem stellten Liu und Kollegen eine säurekatalysierte Hydroalkylierungsreaktion von Styrolderivaten vor.^[34]

Literaturverweise

- [1] a) Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) **2009**, 1–288; b) H. Andrulleit (Koordination), A. Bahr, H. G. Babies, B. Hesse, J. Meßner, D. Rebscher, M. Schauer, S. Schmidt, P. Schulz, G. von Goerne. Mitarbeit: Uwe Benitz *et al.* **2014**, 1–132.
- [2] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen, Arbeitsgruppe erneuerbare Energien, Statistik, **2016**.
- [3] Climate Change 2013 – The Physical Science Basis, *Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC 2013, Switzerland, **2013**, 1–33.
- [4] P. N. R. Vennestrøm, C. M. Osmundsen, C. H. Christensen, Esben Taarning, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10686 – 10694.
- [5] Renewables 2012 – Global Status Report, REN21 Steering Committee, **2012**, 1-176.
- [6] M. Besson, P. Gallezot, C. Pinel, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1827–1870.
- [7] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber, T. Zhang, *Chem. rev.* **2015**, *115*, 11559–11624.
- [8] A. M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angew. Chem.* **2012**, *51*, 2564–2601.
- [9] a) E. Ionescu, H.-J. Kleebe, R. Riedel, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5032–5052; b) Ralf Riedel, I-Wei Chen, *Cerm. Sci. Technol.* **2013**, *4*, 245-319; c) M. Zaheer, T. Schmalz, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5102–5116.
- [10] G. Glatz, T. Schmalz, T. Kraus, F. Haarmann, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Eur. J* **2010**, *16*, 4231–4238.
- [11] M. Zaheer, G. Motz, R. Kempe, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18825.

- [12] M. Zaheer, C. D. Keenan, J. Hermannsdörfer, E. Roessler, G. Motz, J. Senker, R. Kempe, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3952–3963.
- [13] D. Forberg, J. Obenauf, M. Friedrich, S.-M. Hühne, W. Mader, G. Motz, R. Kempe, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4188–4192.
- [14] S. Michlik, R. Kempe, *Nature chem.* **2013**, *5*, 140–144.
- [15] D. Forberg, T. Schwob, M. Zaheer, M. Friedrich, N. Miyajima, R. Kempe, *Nature commun.* **2016**, *7*, 13201-13206.
- [16] T. Schwob, R. Kempe, *Angew. Chem.* **2016**, *55*, 15175–15179.
- [17] J.-K. Ewert, C. Denner, M. Friedrich, G. Motz, R. Kempe, *Nanomat.* **2015**, *5*, 425–435.
- [18] G. Hahn, J.-K. Ewert, C. Denner, D. Tilgner, R. Kempe, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2461–2465.
- [19] S. K. T. Pillai, W. P. Kretschmer, C. Denner, G. Motz, M. Hund, A. Fery, M. Trebbin, S. Förster, R. Kempe, *Small* **2013**, *9*, 984–989.
- [20] S. K. T. Pillai, W. P. Kretschmer, M. Trebbin, S. Forster, R. Kempe, *Chem. Eur. J* **2012**, *18*, 13974–13978.
- [21] S.M. Sachau, M. Zaheer, A. Lale, M. Friedrich, C. E. Denner, U. B. Demirci, S. Bernard, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15508-15512.
- [22] M. Zaheer, J. Hermannsdörfer, W. P. Kretschmer, G. Motz, R. Kempe, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 91–95.
- [23] M. Zaheer, R. Kempe, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1675–1684.
- [24] C.-J. Li, B. M. Trost, *PNAS* **2008**, 13197–13202.
- [25] a) I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170–3387; b) A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1922–1947; c) T.-Y. Luh, M.-k. Leung, K.-T. Wong, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3187–3204; d) J. Magano, J. R. Dunetz, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2177–2250; e) Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4736–4769.
- [26] a) D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2321–2341; b) T. Alderson, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5638–5645; c) C. Bianchini, G. Giambastiani, L. Luconi, A. Meli, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 431–455; d) K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2994–3007; e) M. Delferro, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2450–2485;

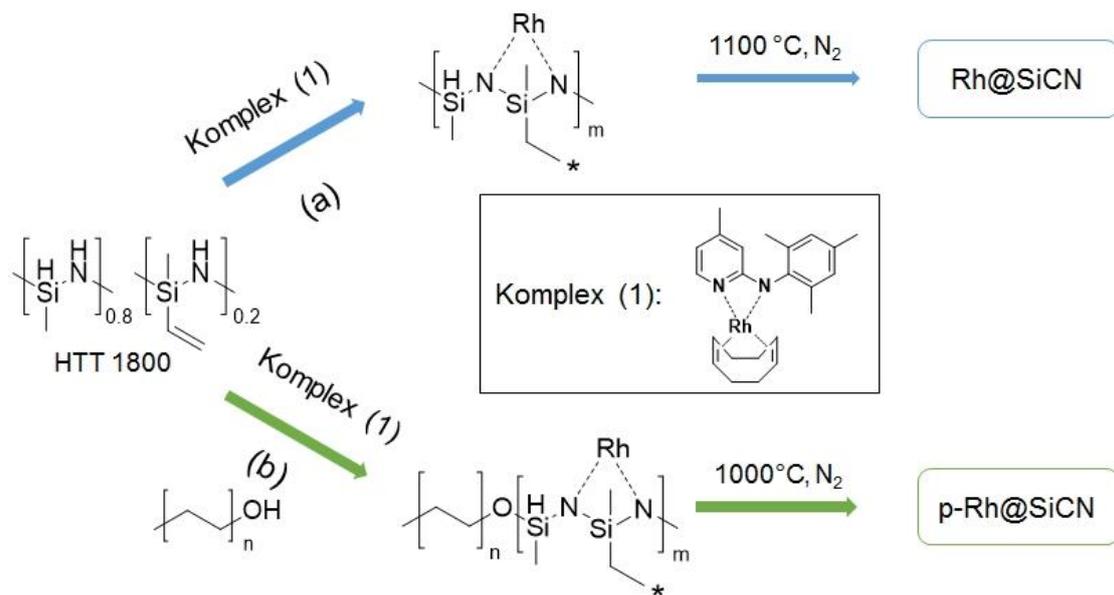
- f) J. Skupinska, *Chem. Rev.* **1991**, 613–648; g) C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 66–94.
- [27] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559–614.
- [28] T. Akiyama, K. Mori, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 9277–9306.
- [29] T. Akiyama, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5744–5758.
- [30] J. Dai, J. Wu, G. Zhao, W.-M. Dai, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8290–8293.
- [31] N. Mameda, S. Peraka, S. Kodumuri, D. Chevella, M. R. Marri, H. P. Aytam, N. Nama, *RSC Adv* **2016**, 6, 1296–1300.
- [32] Q. Yang, P. Wu, J. Chen, Z. Yu, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6337–6339.
- [33] I. Colomer, R. Coura Barcelos, T. J. Donohoe, *Angew. Chem.* **2016**, 55, 4748–4752.
- [34] M. Liu, J. Zhang, H. Zhou, H. Yang, C. Xia, G. Jiang, *RSC. Adv.* **2016**, 6, 76780-76784.

3. Übersicht über die Ergebnisse der Dissertation

Die Dissertation setzt sich aus drei Publikationen zusammen, welche in den Kapiteln 4 bis 6 vorgestellt werden. Die Inhalte dieser Publikationen werden in Kapitel 3.1 zusammengefasst und deren Zusammenhänge erläutert. In Kapitel 3.2. sind die Eigenanteile innerhalb der einzelnen Publikationen aufgezeigt.

3.1. Synopsis

Für die Entwicklung nachhaltiger, katalytischer Reaktionen ausgehend von Biomasse wurden verschiedene Katalysatoren entwickelt. Im Mittelpunkt stand dabei zunächst die Herstellung eines heterogenen Edelmetallkatalysators, da sich unsere Gruppe mit der Entwicklung eines neuen, keramischen Trägermaterials für Metallnanopartikel beschäftigt hat. Dieser Träger kann aus einem präkeramischen, anorganischen Polymer hergestellt werden und hat besondere Eigenschaften beispielsweise Korrosions-, Oxidations- sowie Temperaturstabilität und ist chemisch inert. Das Einbringen des Metalls erfolgte durch Metallaminopyridinatokomplexe. Diese sind in den gängigen Lösungsmittel gut löslich, reagieren leicht mit den N-H- und Si-H-Bindungen des anorganischen Polymers, haben keine Fremdatome und erhöhen die keramische Ausbeute nach der Pyrolyse durch teilweisen Einbau des Liganden. Da Rhodium bereits aus der homogenen Katalyse als herausragender Edelmetallkatalysator bekannt war, sollte die Entwicklung eines aktiven, heterogenen Rhodiumkatalysators zuerst im Vordergrund stehen. Für die Herstellung wurde ein Rhodiumaminopyridinatokomplex $[\text{Rh}(\text{Ap}^{\text{TMA}})(\text{cod})]$ mit dem anorganischen präkeramischen Polymer HTT1800 (Clariant) umgesetzt. Das Metall wurde auf das Polymer übertragen und die Quervernetzung der Vinylgruppen durch das Rhodium katalysiert, sodass kein Quervernetzer wie Dicumylperoxid notwendig ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man den sogenannten Grünkörper, welcher anschließend unter N_2 bei 1100 °C in einem Hochtemperaturofen pyrolysiert wurde. (**Schema 3-1 a**) Durch die reduzierende Atmosphäre während der Pyrolyse bildeten sich Rhodiumnanopartikel. Eine Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Aufnahme zeigte eine durchschnittliche Partikelgröße von 1.6 nm und Röntgenpulverbeugungsmessungen (PXRD) die typischen Reflexmuster für elementares Rhodium.



Schema 3-1: Synthetisches Vorgehen für die Herstellung von nicht porösen (Route a) und porösen (Route b) $Rh@SiCN$ Katalysatoren. Der erste Schritt in Route (a) beschreibt die chemische Modifikation des Polysilazanes während Route (b) die Bildung eines Blockcopolymers und dessen Modifikation mit Rhodiumionen enthält. Der zweite Schritt beider Routen beschreibt die Pyrolyse unter Stickstoffatmosphäre und führt entweder zu nicht porösen ($Rh@SiCN$) oder porösen ($p-Rh@SiCN$) Materialien.

Die Problematik bei diesem $Rh@SiCN$ Katalysator bestand allerdings darin, dass aufgrund der Syntheseroute ein Großteil des Metalls in der Keramik eingeschlossen war und somit nicht als aktives Metall während der Katalyse zur Verfügung stand. Deshalb wurde die von Pillai *et al.* entwickelte Syntheseroute für die Herstellung einer porösen $p-Rh@SiCN$ Keramik angewendet. (**Schema 3-1** b) Dabei wurde hydroxylfunktionalisiertes Polyethylen (PEOH) mit dem HTT1800 umgesetzt und während der Ausbildung des Blockcopolymers der Rhodiumkomplex zugegeben. Nach 20 Stunden Reaktionszeit erhielt man einen strukturierten Grünkörper. Während der Pyrolyse bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das organische Templat entfernt und ein poröses Nanokompositmaterial generiert. Auch hier konnten sehr kleine Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 1.6 nm verifiziert werden. Bei N_2 -Sorptionmessungen beobachtete man in der Adsorptions-Desorptions-Isotherme ein für mesoporöses Material nachgewiesene Typ IV Isotherme (Porengröße im Bereich $3-12\text{ nm}$). Die spezifische Oberfläche betrug $205\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

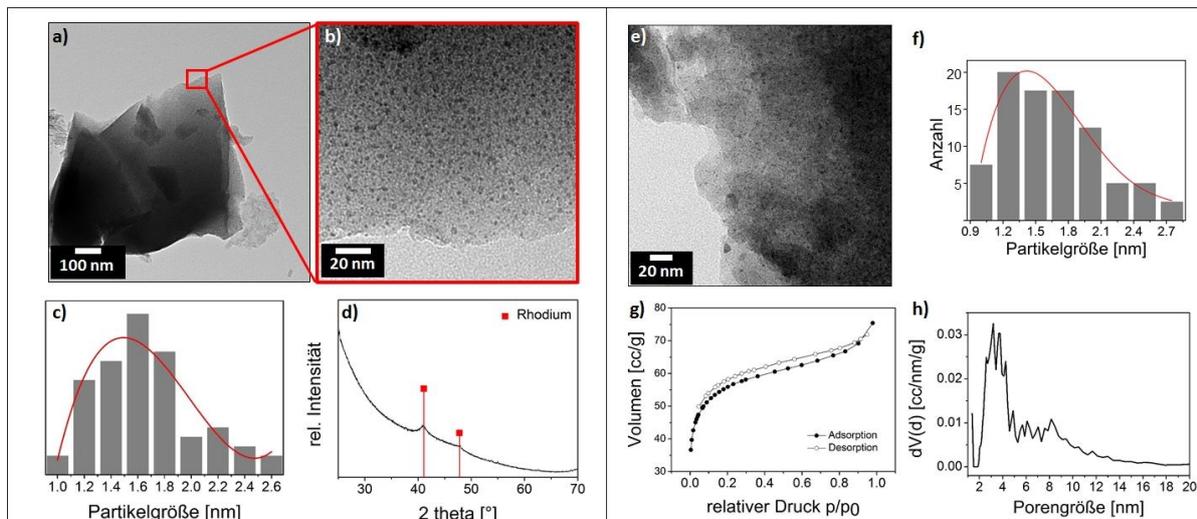


Abbildung 3-1: Charakterisierung eines nicht porösen (a-d) und porösen (e-h) Rh@SiCN Katalysators, a,b) TEM Aufnahme einer nicht porösen Rh@SiCN Keramik (Rh-20); c) Partikelgrößenverteilung mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1.6 nm; d) PXR D Beugungsmuster eines Rh@SiCN Materials mit zugehörigem Referenzmuster von Rhodium; e) TEM Aufnahme einer porösen Rh@SiCN Keramik; f) Partikelgrößenverteilung mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1.4 nm; g) N_2 Sorptionsisotherme; h) Porengröße im mesoporösen Bereich von 3 bis 12 nm.

Die katalytische Aktivität wurde anhand der selektiven Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon näher untersucht. Dabei konnte bei einer Reaktionszeit von 5 Stunden bei Raumtemperatur, 2 mol% Katalysatorbeladung, Wasser als Lösungsmittel und unter Zugabe von 10 mol% γ -Valerolacton als Additiv ein Umsatz von 99 % und eine Selektivität von 73 % bei Verwendung des p-Rh@SiCN Katalysators erzielt werden. Um den Effekt von verschiedenen Substituenten zu erfassen, wurde die Substratbreite untersucht. Dabei konnten Dihydroxyarene zu Hydroxylcyclohexanon bei Umsätzen zwischen 94-99 % und Selektivitäten von 66-83 % erzielt werden, wobei als Nebenprodukte Cyclohexanon und Cyclohexanol entstanden. Bei der Einführung von Methoxygruppen wurde bei gleichbleibenden Umsätzen eine geringere Selektivität von 33-40 % verzeichnet. Zusätzliche Methyl- oder Ethylfunktionalitäten am Ring hatten Selektivitäten von 85 % und 91 % zum -OH Produkt zur Folge. Der Zeit-Umsatz-Plot des Umsatzes der Phenolhydrierung in Wasser bei 25 °C in **Abbildung 3-2** a zeigt einen vollständigen Umsatz nach 5 Stunden. Anhand der Wiederverwendbarkeitsstudien des Katalysators kann man dessen Stabilität in bis zu sechs aufeinanderfolgenden Katalysezyklen erkennen. Im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Katalysatoren wie Rh/C und Rh/Al₂O₃ weist

unser neu hergestellter Rh@SiCN Katalysator einen mindestens doppelt so hohen Umsatz auf und auch die Ausbeute an Cyclohexanon ist um das Zweifache erhöht.

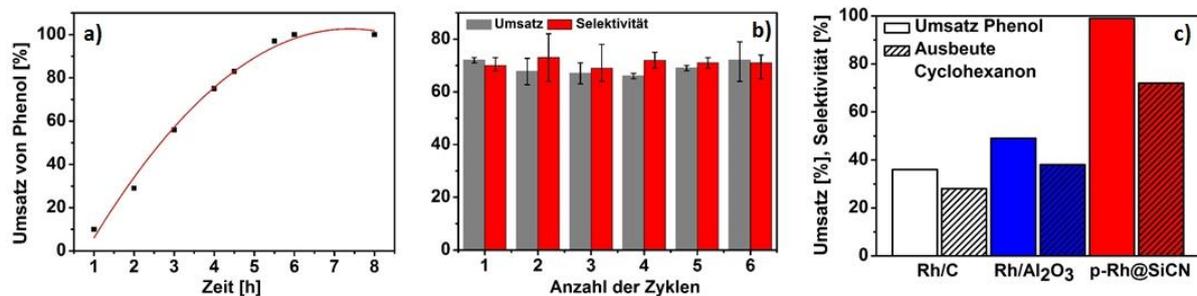
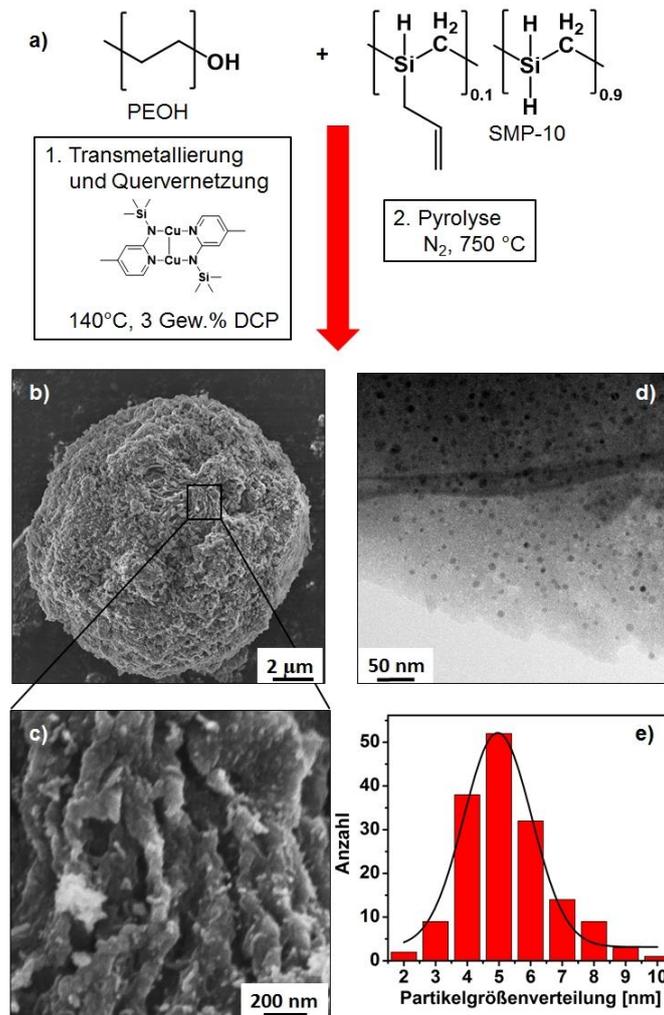


Abbildung 3-2: a) Zeit-Umsatz Plot des Umsatzes der Phenolhydrierung bei 25 °C; b) Wiederverwendbarkeitsstudien. Es ist möglich den Katalysator in mindestens sechs aufeinanderfolgenden Zyklen wiederzuverwenden; c) Vergleich mit kommerziell erhältlichen Katalysatoren. Rh/C und Rh/Al₂O₃ zeigen einen deutlich geringeren Umsatz an Phenol und deutlich schlechtere Ausbeute an Cyclohexanon.

Edelmetallkatalysatoren werden bislang aufgrund ihrer hohen Selektivitäten und niedrigen Prozessbedingungen in einer Vielzahl industrieller Herstellungsverfahren eingesetzt. Jedoch geht vor allem in der Forschung die Entwicklung hin zu billigeren Übergangsmetallen, da die Förderung von Edelmetallen durch erschwerte Bedingungen und geringer Häufigkeit auf der Erde immer kostenintensiver wird. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Publikationen zu neuen Billig-Metallkatalysatoren veröffentlicht, um deren Anwendungsspektrum zu erweitern. Kupfer ist schon seit langer Zeit als Metall für Oxidationsreaktionen bekannt. Auch innerhalb unserer Arbeitsgruppe wurde die Synthese metalldotierter Keramiken anhand von Kupfernanopartikeln auf einer SiCN Keramik untersucht. Dieser Cu@SiCN Katalysator fand Anwendung in der Oxidation von Cyclooctan. Mit Selektivitäten von 80 % zu Cyclooctanon zeigte der Katalysator hohes Potential, allerdings konnten lediglich Umsätze von 14 %, trotz Zugabe des Oxidationsmittels Tertbutylhydroperoxid, erreicht werden. Das Problem lag hauptsächlich in der Ausbildung großer Nanopartikel und einer geringen spezifischen Oberfläche. Im Zuge der Entwicklung eines nachhaltigeren Katalysators wurde auf diese vergangenen Studien eines Kupferkatalysators innerhalb der Arbeitsgruppe zurückgegriffen. Durch Herabsetzen der Pyrolysetemperatur konnte die

Partikelgröße reduziert und durch die Verwendung eines Polycarbosilans SMP-10 (Startfire Systems) eine poröse und basenstabile Keramik generiert werden.



Schema 3-2: Synthese und Charakterisierung des Cu@SiC Katalysators: a) Ein Blockcopolymer von Polyethylen und ein kommerziell erhältliches Polycarbosilan SMP-10 werden umgesetzt, der gelöste Metallkomplex wird zugegeben und nach Quervernetzung wird das Nanokomposit bei 750 °C pyrolysiert; b-e) Strukturierung des Katalysators auf verschiedenen Skalenebenen; b) REM Aufnahmen, die eine Cu@SiC Kugel zeigen; c) Strukturierung der makroporösen Kugeln bis in den Meso-Bereich; d)-e) Die Gegenwart von sehr kleinen Kupfernanopartikeln mit einer homogen Verteilung (Durchschnittsgröße zwischen 5-6 nm) über den gesamten Träger, konnte durch TEM Analyse nachgewiesen werden.

Die Synthese des Nanokomposits erfolgte analog durch Ausbildung eines Blockcopolymer mit dem polymeren Präkursor SMP-10 und dem hydroxyl-funktionalisierten Polyethylen. Durch Zugabe des gelösten Kupferkomplexes [Cu(Ap^{TMS})₂] und Dicumylperoxid findet eine Transmetallierung des Metalls auf den

keramischen Präkursor und eine Quervernetzung der Vinylgruppen statt. Nach anschließender Pyrolyse erhält man einen aktiven Katalysator, der vollständig charakterisiert wurde. REM Aufnahmen zeigen die makroskopische Struktur in Form von Cu@SiC Kugeln und deren Mesostrukturierung. Durch TEM Analyse konnten fein verteilte Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 5-6 nm gezeigt werden. (**Schema 3-2**) Die Ausbildung eines Blockcopolymers wurde im IR-Spektrum nachgewiesen, welches eine Abnahme der Intensität der Si-H Bindung aufweist.

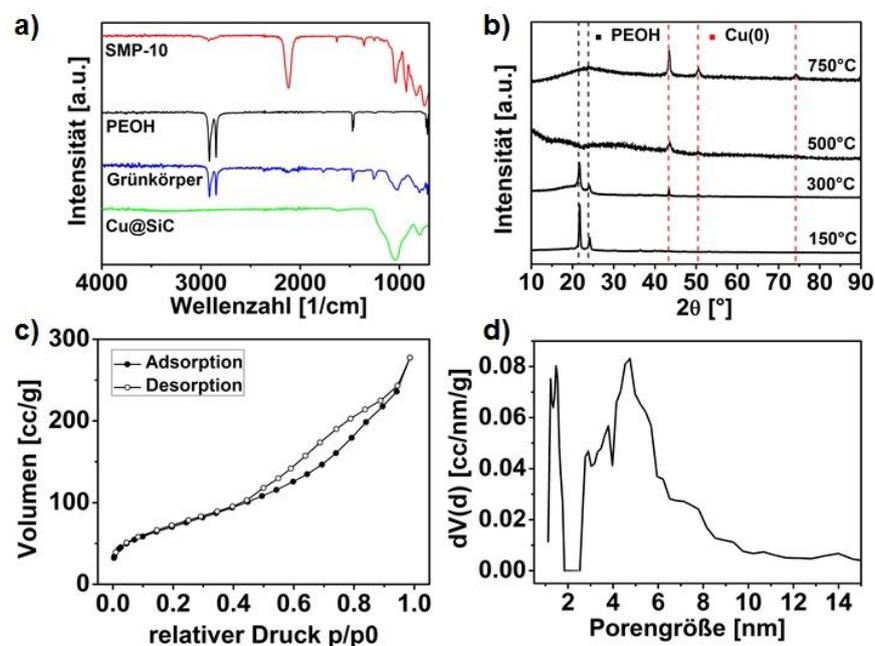


Abbildung 3-3: Weitere Charakterisierung des Cu@SiC Nanokomposits: a) IR-Spektren von SMP-10, PEOH, dem Grünkörper und der pyrolysierten Cu@SiC Keramik, welche die Abnahme der Intensität der Si-H Bindung zeigen; b) PXRD Analysen bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen mit den zugehörigen Referenzmustern von Cu(0) und hydroxylfunktionalisiertem Polyethylen. Die Bildung der Cu(0) Partikel beginnt bereits bei einer Pyrolysetemperatur von 300 °C; c) Stickstoffsorptionsmessungen; d) Berechnete Porengrößenverteilung.

Die PXRD Messungen bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen deuteten darauf hin, dass bei 150 °C noch PEOH vorhanden ist und ab einer Temperatur von 500 °C das PEOH vollständig zersetzt wurde und sich bereits Metallnanopartikel, genauer Kupfernanopartikel, aufgrund der charakteristischen Reflexe ausbildeten. Die Stickstoffadsorptions-desorptionsisotherme zeigten eine Typ IV Isotherme, welche nachweislich für mesoporöses Material steht. Die spezifische Oberfläche des Materials betrug $245 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, die durch Anwendung der Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Methode im linearen Bereich von 0.01 bis 0.30 nm des Adsorptionsasts bestimmt wurde. Durch NLDFT konnte eine hierarchische Porenverteilung gezeigt werden (**Abbildung 3-3 D**) mit 11 % Anteil an Mikroporen und 89 % an Mesoporen.

Die Aktivität dieses neuartigen Katalysators wurde in der selektiven, oxidativen Dehydrierung von zuerst Tetrahydrochinolin untersucht und hingehend zu folgenden Reaktionsbedingungen optimiert: 1 Atmosphäre Luft, 70 °C, 4 mol% Cu@SiC Katalysator, 0.2 ml Acetonitril, 10 mol% TEMPO und 10 mol% NMI. In Kontroll-experimenten konnte gezeigt werden, dass ohne Katalysator, ohne TEMPO oder unter inerten Bedingungen keine Umsetzung des Tetrahydrochinolins stattfindet.

Im Vergleich mit einem kommerziell erhältlichen Katalysator war der neu synthetisierte Cu@SiC Katalysator sechs Mal aktiver. Dies konnte anhand eines Zeit-Umsatz-Plots veranschaulicht werden. Während der Cu@SiC Katalysator bereits nach 5 h 99 % Umsatz erzielt hat, erreichte der Cu/C erst nach 28 h das Maximum (**Abbildung 3-4**). Eine Wiederverwendbarkeit mit bis zu fünf aufeinanderfolgenden Zyklen konnte ebenfalls nachgewiesen werden.

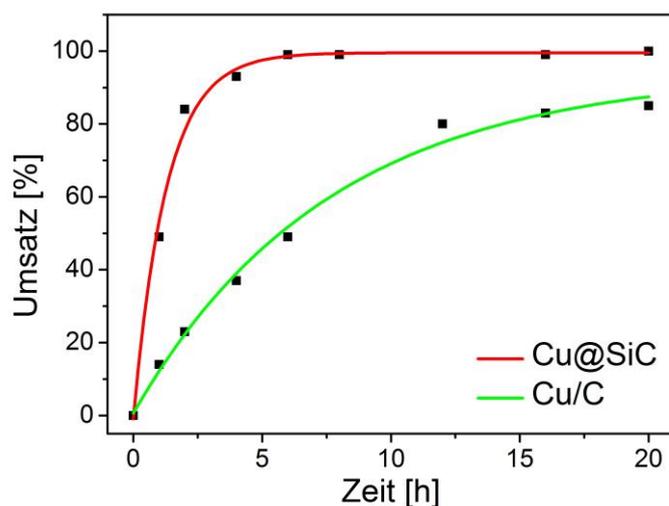
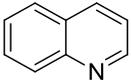
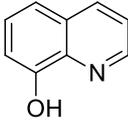
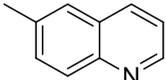
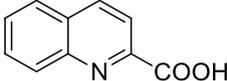
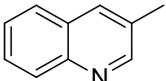
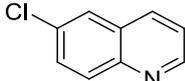
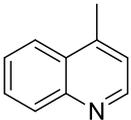
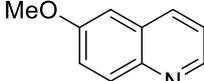
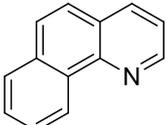
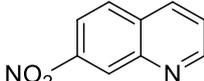
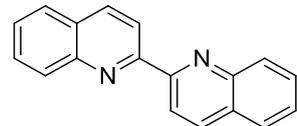
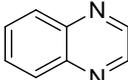
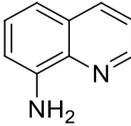
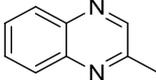
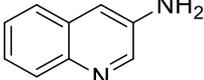


Abbildung 3-4: Vergleich des neuen Cu@SiC Katalysators mit einem kommerziell erhältlichen Cu/C Katalysator anhand eines Zeit-Umsatz-Plots.

Des Weiteren wurde die Substratbreite des Katalysators untersucht und eine Vielzahl verschiedener Chinolin und Quinoxalinderivate getestet. Dabei konnte gezeigt werden, dass auch sterisch anspruchsvolle Substituenten in Positionen 3 und 4 zu den entsprechenden Chinolinen in 50- und 63 %iger Ausbeute umgesetzt werden

konnten. Im Vergleich dazu werden Substituenten in Position 6 wie –Me oder –OMe in hohen Ausbeuten von 89 % und 99 % (Einträge 2 und 12) toleriert. Auch Benzo[h]quinolin und Biquinolin konnten in guten Umsätzen (Einträge 5 und 6) hergestellt werden.

Tabelle 3-1: Oxidative Dehydrierung von Tetrahydrochinolinen und -quinoxalinen mit dem mesostrukturierten Cu@SiC Katalysator.

Eintrag	Produkt	Ausbeute [%]	Eintrag	Produkt	Ausbeute [%]
1		99	9 ^[b]		99
2		89	10		91
3		50	11		75
4		63	12		99
5		80	13		93
6 ^[a]		95	14		99
7 ^[a]		93	15		70
8		93			

Reaktionsbedingungen: 4 mol% Cu@SiC Katalysator, 10 mol% TEMPO, 10 mol% NMI, 0.2 ml Acetonitril, 100 °C, 20 h, isolierte Ausbeute, [a] 48 h, [b] 5 mol% Katalysator.

Besonders interessant ist die Menge an funktioneller Gruppen wie –NH₂, –OH, –COOH, –NO₂, die untersucht wurden und in hohen Umsätzen 91-99 % (Einträge 7-34

11, 13) erhalten werden konnten. Außerdem fanden keine Nebenreaktionen oder Oxidationen der funktionellen Gruppen statt. Zusätzlich konnte auch Chlorchinolin mit 75 % Umsatz synthetisiert werden (Eintrag 11). Ebenso erfolgreich war die Substratklasse der Quinoxaline mit guten bis hohen Umsätzen.

Während der Studien zum Katalysatorverhalten des Rh@SiCN Materials wurde dieses unter anderem in der β -Alkylierung von Alkenen wie Styrol untersucht. Dabei konnte ein Dimerisationsprodukt des Styrols isoliert werden. Es stellte sich heraus, dass diese Reaktion ohne den Rh@SiCN Katalysator, aber nur in Gegenwart einer Säure und einer Carbonylverbindung stattfindet. Deshalb beschäftigt sich das Kapitel 6 der Arbeit mit einer metallfreien, säurekatalysierten Reaktion, der selektiven Heterokopplung von Styrolderivaten mit Vinylarenen und Vinylnaphthalenen.

Tabelle 3-2: Dimerisierungsreaktion von verschiedenen Styrolderivaten.

Eintrag	Styrol	Ausbeute [%] ^[a]
1	1a R = H	72
2	1b R = 4-F	74
3	1c R = 4-Cl	60
4	1d R = 4-Br	65
5	1e R = 4-Me	68

Bedingungen: 6 mmol Styrolderivat, 2 mmol 2-Pentanon, 0.1 mmol *p*-Toluolsulfonsäure, 120 °C, 24 h; [a] isolierte Ausbeute.

Die Homodimerisierung von Styrol wurde als Modelreaktion ausgewählt, um die optimalen Bedingungen für die metallfreie säurekatalysierte Reaktion zu entwickeln. Dabei zeigte sich die organische Säure *para*-Toluolsulfonsäure (PTSA) in Kombination mit 2-Pentanon für die Carbonylverbindung als bestes „Katalysatorsystem“. Mit diesen optimierten Bedingungen war es nun möglich verschiedene Styrolerivate mit hoher Stereoselektivität in der Kopf-Schwanz-Verknüpfung zu erzeugen. (**Tabelle 3-2**)

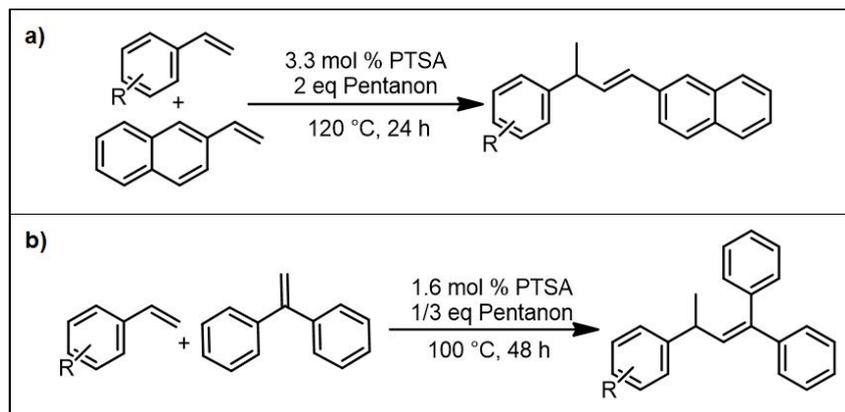


Abbildung 3-5: Reaktionsgleichungen für die Heterodimerisierung von Styrol und Vinyl-naphthalen (a) und die von Styrol und Diphenylethylen (b).

Die Möglichkeiten des neuartigen Katalysekonzepts wurden nun auch im Bezug auf die Heterokopplung zweier verschiedener Vinylkomponenten untersucht. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen für die Kopplungen von Styrol mit Vinyl-naphthalen und Diphenylethylen leicht variiert. Es konnten verschiedene regioselektive Produkte mit hoher Toleranz gegenüber funktioneller Gruppen synthetisiert werden (**Abbildung 3-6** und **Abbildung 3-7**). Die Ausbeuten der Produkte mit *meta*- oder *ortho*-Substituenten waren geringer als bei *para*-Substituenten. Im Fall von Diphenylethylen wurde 76 % Ausbeute für den *para*-Me Substituent erzielt, *meta* und *ortho* dagegen reagierten schlechter und es ergab sich eine Ausbeute von 45 % und von 55 %. (**Abbildung 3-6**)

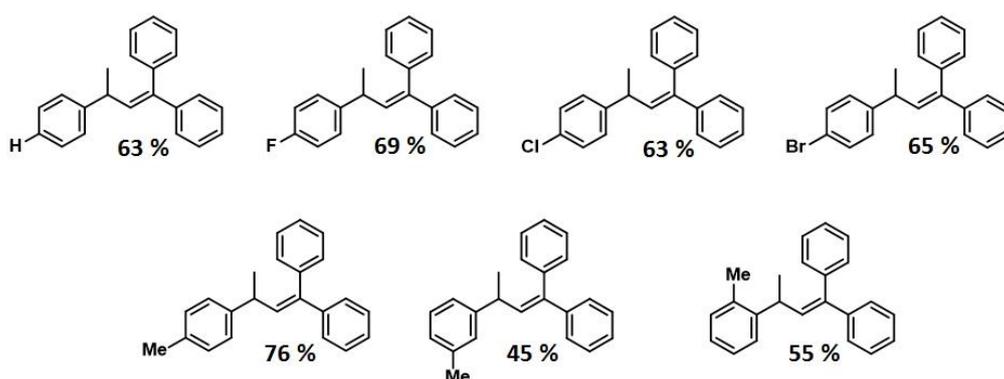


Abbildung 3-6: Substratbreite der Heterodimerisierung von Styrol-derivaten mit Diphenylethylen.

Beim Umsatz von Styrol mit Vinyl-naphthalen zeigte sich, dass elektronische Effekte einen deutlich größeren Einfluss hat, da größere Substituenten wie 4-Chlorostyrol und 4-Bromostyrol höhere Ausbeuten (63 % und 46 %) als 4-Methylstyrol zeigten.

(Abbildung 3-7) Bei 4-Fluororstyrol ergibt sich eine geringere Ausbeute aufgrund der Bildung vieler Nebenprodukte.

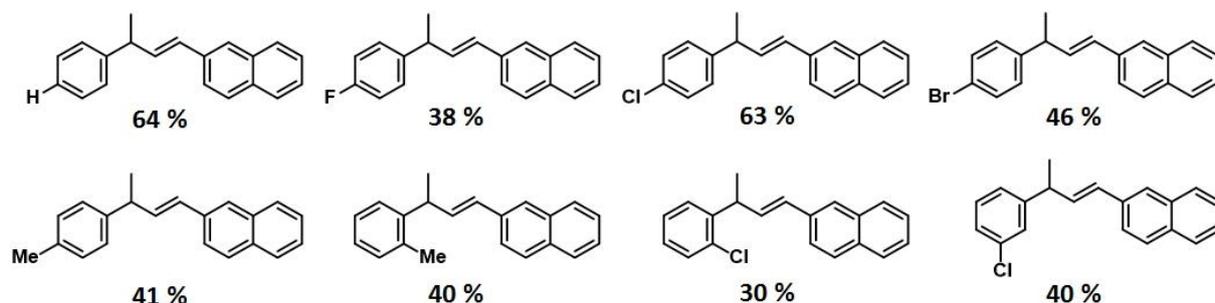
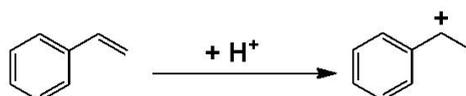
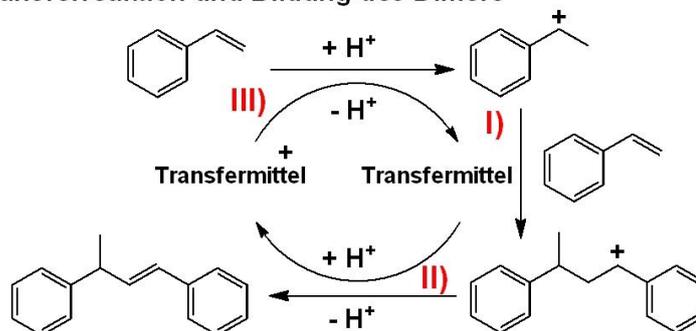


Abbildung 3-7: Substratbreite der Heterodimerisierung von Styrolderivaten mit Vinylnaphtalen.

1. Initiationsschritt



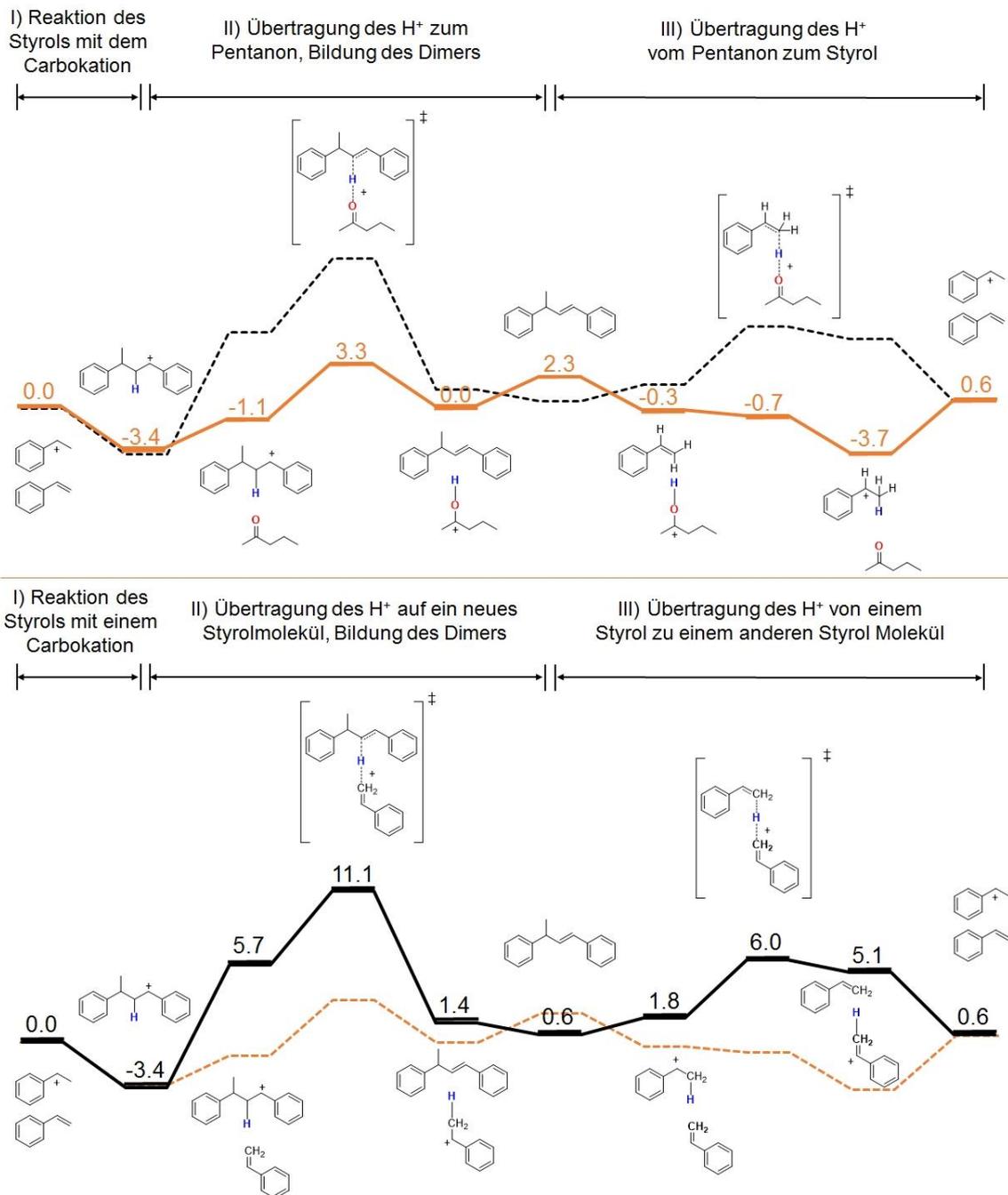
2. Transferreaktion und Bildung des Dimers



Schema 3-3: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Dimerisierung von Styrol. Im ersten Schritt wird ein stabiles, sekundäres Carbokation durch Abstraktion eines H^+ der Säure gebildet. Im zweiten Schritt wird die Transferreaktion beschrieben. Ein weiteres Styrolmolekül reagiert mit dem Carbokation (I) und ein Dimer mit einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung und einer positiven Ladung wird gebildet. Im Schlüsselschritt wird nun das H^+ zu einer Carbonylverbindung transferiert und das Styroldimer wird gebildet (II). Nun wird die positive Ladung des Protonenshuttles auf das nächste stabile Carbokation des Styrols übertragen (III).

Um den Mechanismus dieser Reaktion besser zu verstehen wurden einige DFT-Studien durchgeführt. Man konnte davon ausgehen, dass es sich bei einer Übertragung des Protons auf die Carbonylverbindung handelt.

Übersicht über die Ergebnisse der Dissertation



Schema 3-4: Energieprofile der freien Gibbs Energien für die Dimerisierung bei 120°C (in kcal mol⁻¹). Oben: Protonenübertragung durch eine Carbonylverbindung (Pentanone). Unten: Ohne Verwendung eines Überträgers, Übertragung zu einem neuen Styrolmolekül.

In einem Initiationsschritt wurde ein stabiles Carbokation gebildet. Im zweiten Schritt kam es zur Dimerbildung und zu einer Übertragungsreaktion. Dabei reagierte ein neues Styrolmolekül mit dem gebildeten Carbokation zu dem Styroldimer in Kopf-Schwanz Verknüpfung mit einer positiven Ladung.

Im Schlüsselschritt wurde nun die positive Ladung des Dimers auf die Carbonylverbindung übertragen, das erwünschte Produkt entstand. Abschließend wurde das H^+ von der Carbonylverbindung wieder auf ein neues Styrol übertragen, der Kreislauf beginnt erneut. Dieser vorgeschlagene Mechanismus konnte durch Berechnung der einzelnen Energiezustände verifiziert werden. Dabei wurden die freien Gibbs Energien für einen Katalysezyklus einmal mit Pentanon (oben) und einmal mit Styrol (unten) als Übertragungsmolekül bestimmt (**Schema 3-4**). Nach der exergonischen Bildung des protonierten Dimerisierungsprodukt ($-3,4 \text{ kcal mol}^{-1}$) fand die Übertragungsreaktion statt. Die Bildung und Dissoziation der Übergangszustände wurde zusätzlich von koordinativen Komplexen, welche die räumliche Annäherung der Moleküle beschrieben, ergänzt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Energiebarriere für die Übertragung zum Pentanon ($6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) deutlich geringer als die zum Styrol ($14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) war. Die anschließende Übertragung vom Pentanoncarbokation zum Styrol hat keine signifikante Barriere. Daraus kann man schließen, dass die Barriere der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem katalytischen Zyklus ist. Damit wird diese in Gegenwart einer Carbonylverbindung verringert und die Dimerisierung ist unter gezeigten Reaktionsbedingungen begünstigt.

3.2. Eigenanteil

Die Ergebnisse dieser Doktorarbeit wurden in Kooperation mit anderen erhalten und sind veröffentlicht oder werden, wie unterhalb beschrieben, eingereicht. Der Beitrag aller Mitautoren bei den verschiedenen Veröffentlichungen wird hier aufgeführt. Die korrespondierenden Autoren werden mit einem Sternchen markiert.

Kapitel 4

Diese Arbeit wurde publiziert in *New Journal of Chemistry* **2016**, 40, 9252-9256 mit dem Titel

„Robustly supported rhodium nanoclusters: Synthesis and applications in selective hydrogenation of lignin derived compounds“

Sonja Fehn, Muhammad Zaheer, Christine Denner, Martin Friedrich und Rhett Kempe *

Ich habe alle Synthesen, Charakterisierungen und katalytische Studien des Materials durchgeführt und das Manuskript geschrieben. Die TEM Messungen wurden von Martin Friedrich durchgeführt. Rhett Kempe und Muhammad Zaheer haben die Arbeit betreut. Außerdem haben mich Christine Denner, Rhett Kempe und Muhammad Zaheer in wissenschaftlichen Diskussionen, Kommentaren und bei den Korrekturen des Manuskripts unterstützt.

Kapitel 5

Diese Arbeit wird eingereicht mit dem Titel „A reusable copper catalyst for the selective dehydrogenation of *N*-heterocycles“

Sonja Fehn, Gabriela Hahn, Christine Denner und Rhett Kempe *

Ich habe alle Synthesen, Charakterisierungen und katalytische Studien des Materials durchgeführt und das Manuskript geschrieben. Die TEM Messungen wurden von Gabriela Hahn durchgeführt und die Aufnahmen der REM Bilder von Christine Denner. Rhett Kempe hat die Arbeit betreut und mich in wissenschaftlichen Diskussionen, Kommentaren und bei den Korrekturen des Manuskripts unterstützt.

Kapitel 6

Diese Arbeit wurde publiziert in *Chemistry Select* **2017**, *11*, 3289-3292 mit dem Titel „Regioselective Heterodimerisation of Styrenes with Diarylethene and Vinylnaphthalen by a Catalyst System Consisting of a Simple Acid and Ketone”

Sonja Fehn, Stefan Schwarz und Rhett Kempe *

Ich habe alle Synthesen, Charakterisierungen und katalytische Studien der katalytischen Produkte durchgeführt und die entsprechenden Teile im Manuskript geschrieben. Stefan Schwarz hat die DFT Rechnungen durchgeführt und den entsprechenden Teil im Manuskript geschrieben. Rhett Kempe hat die Arbeit betreut und mich in wissenschaftlichen Diskussionen, Kommentaren und bei den Korrekturen des Manuskripts unterstützt.

4. Robuste, geträgerte Rhodiumnanocluster: Synthese und Anwendung in der selektiven Hydrierung von Lignin basierten Verbindungen

Sonja Fehn [a], Muhammad Zaheer [b*], Christine E. Denner [a], Martin Friedrich [a] und Rhett Kempe [a*]

[a] Anorganische Chemie II, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)

[b] Department of Chemistry, SBA School of Science and Engineering, Lahore University of Management Sciences (LUMS), 54792 Lahore Pakistan

*Email: muhammad.zaheer@lums.edu.pk, kempe@uni-bayreuth.de

Publiziert in: *New Journal of Chemistry* **2016**, 40, 9252-9256.

Titel: „Robustly supported rhodium nanoclusters: Synthesis and applications in selective hydrogenation of lignin derived compounds”

Übersicht:

Es wurde berichtet, dass die Stabilisierung von kleinen Rhodiumnanoclustern (NCs) in einer polymerbasierten Siliziumcarbonitrid (SiCN) Matrix, sehr robuste und aktive Feststoff-Katalysatoren für die selektive Hydrierung von Phenol basierten Verbindungen hervorbringt. Ein Aminopyridinorhodium Komplex wurde verwendet, um ein präkeramisches Polymer (HTT1800) zu modifizieren und nach anschließender Pyrolyse bei 1100 °C konnten schöne, fein verteilte Rh-NCs in einer Vollkeramik erhalten werden. Für die Synthese der porösen Rh-NCs enthaltenen Katalysatoren wurde ein durch Mikrophasenseparation (und anschließender Pyrolyse) hergestelltes Diblockcopolymer aus HTT1800 und hydroxyl-funktionalisiertem Polyethylen (PEOH) verwendet. Beide Katalysatoren weisen eine hohe Aktivität in der Hydrierung von substituierten Phenolen bei Raumtemperatur

und bei geringen Wasserstoffdrücken auf. Die Katalysatoren sind auch nach sechs aufeinander folgenden Katalysezyklen hoch aktiv und selektiv.

4.1. Einleitung

Lignin besteht aus 20-30 % der Biomasse Lignozellulose und gilt als mögliche Quelle für Verbindungen die Phenol beinhalten, zum Beispiel substituierte Guajacole, welche aus Lignin durch katalytische Depolymerisation gewonnen werden können.^[1,2] Diese substituierten Phenole sind Rohprodukte für die Herstellung von wichtigen Chemikalien und Materialien (Polymere).^[3] Diesbezüglich stellt die katalytische Hydrierung eine effiziente Route für die Synthese dieser Schlüsselchemikalien dar. Etwa durch Aminierung von Cyclohexanol, welches über selektive Hydrierung aus Phenol hergestellt wird, könnten wichtige organische Verbindungen durch C-N Bindungsknüpfung gebildet werden.^[4] Auf der anderen Seite ist auch die Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon in jeder Hinsicht eine wichtige Reaktion, da Letzteres ein Zwischenprodukt für die Herstellung des Nylon-6-Polymers ist.^[5] Die industrielle Produktion von Cyclohexanon aus Phenol ist eine Zwei-Phasen Synthese, bei der der zweite Schritt durch beispielsweise Dehydrierung des Cyclohexanols zu Cyclohexanon sehr hohe Temperaturen oberhalb 200 °C benötigt.^[6] In den letzten Jahren wurden viele heterogene Flüssigphasenkatalysatoren für die selektive Hydrierung von Phenol unter milden Bedingungen entwickelt.^[7-14] Eine der herausragendsten Arbeiten ist der zweifach geträgerte Palladium Katalysator von Han *et al.*, der hohe Selektivitäten zu Cyclohexanon bei einem hohen Phenol Umsatz bei 50 °C zeigt.^[15] Jedoch mindert die Verwendung von Lewis-Säuren und nicht-grünen Lösungsmitteln die Anwendbarkeit des Katalysators unter experimentellen Bedingungen. Erwähnenswert ist auch die Arbeit von Antonietti *et al.*,^[16] der hohe Selektivitäten mit Pd@C₃N₄ in Wasser als Lösungsmittel erzielen konnte. In polaren Lösungsmittel wie Wasser spielt die Stabilität und Wiederverwendbarkeit des Katalysators, einhergehend mit möglichem Leaching und katalytisch aktiven Metallpartikeln, eine wichtige Rolle. Hierfür ist die Fertigung eines hochaktiven, selektiven und stabilen (wiederverwendbaren) Katalysators für die Hydrierung von Lignin basierten Phenolverbindungen unter milden und umweltfreundlichen Bedingungen immer noch erstrebenswert.

Es ist naheliegend, dass Rhodium (Rh) ein interessantes Metall für die Phenolhydrierung ist, da es hohe Aktivität in der Arenhydrierung aufweist^[17,18] und es nur wenige veröffentlichte Beispiele für die selektive Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon mit wiederverwendbaren Katalysatoren^[19,20] gibt, ohne die Verwendung von überkritischem CO₂^[21,22].

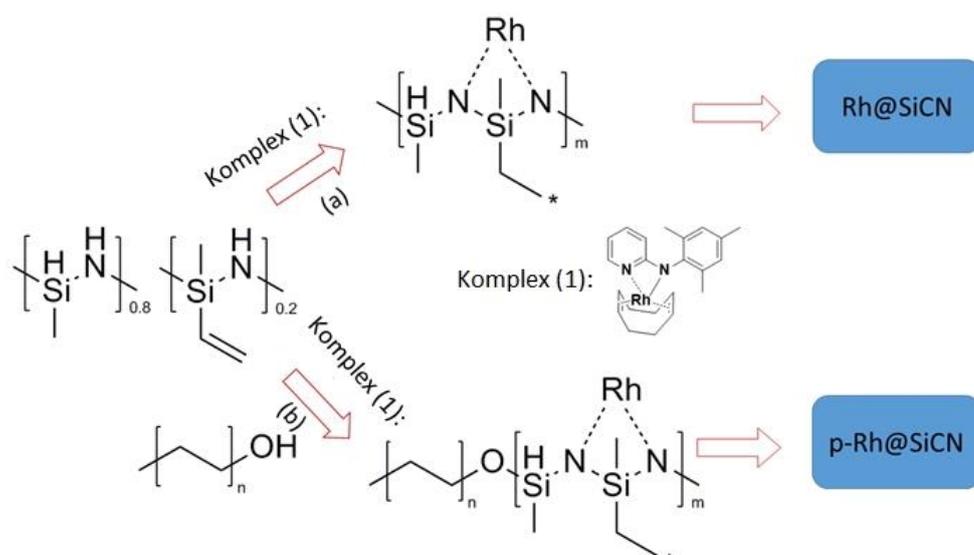
Polymerbasierte Siliziumcarbonitrid (SiCN) Keramiken bieten eine hohe Temperaturstabilität, Korrosionsresistenz, Langzeitstabilität und geringe Prozesstemperaturen.^[23-26] Über eine molekulare Syntheseroute, durch die Verwendung von Amidometallkomplexen, können Metallnanopartikel (NPs) in einer SiCN Matrix generiert werden (M@SiCN) und als robuste Katalysatoren für vielfache Anwendungen von industriellem Interesse verwendet werden.^[36-42] Das Alleinstellungsmerkmal des SiCN Trägers ist die Fähigkeit sehr kleine Metallnanocluster zu stabilisieren. Außerdem kennzeichnet den Träger eine ausgezeichnete Wiederverwendbarkeit, die dem Vorhandensein von Stickstoff-funktionen im SiCN Netzwerk zugeschrieben werden kann.^[43] Aufgrund der Tatsache, dass M@SiCN Katalysatoren geringe Oberflächen und eine geringe Metalldispersion besitzen, ist die katalytische Aktivität solcher Katalysatoren meist sehr gering. Bisher wurden verschiedene Methoden entwickelt, um poröses SiCN Material herzustellen, in dem man sich sowohl *Hard* als auch *Soft Templat* Methoden bedient.^[44-51] Unsere Gruppe hat kürzlich von der Bildung von SiCN Nanofasern durch Mikrophasenseparation und Pyrolyse eines Blockcopolymers aus einem kommerziell erhältlichen Polycarbosilazan (HTT1800) und hydroxyfunktionalisiertem Polyethylen (PEOH) berichtet.^[52] PEOH ist preiswert, kann während der Pyrolyse zersetzt werden und dessen Blockcopolymer mit HTT1800 kann verschiedene Nanostrukturen durch Mikrophasenseparation bilden.^[53] Hier berichten wir von der Herstellung einer porösen und nicht porösen Rhodium-NCs geträgerten SiCN Keramik (Rh@SiCN) als ein aktiver und selektiver Katalysator für die Hydrierung von Phenolverbindungen.

4.2. Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese des Rh@SiCN Katalysators erfolgt durch Pyrolyse des chemisch modifizierten Polycarbosilazans (HTT1800). Im ersten Schritt reagiert ein

Rhodiumkomplex (**1** in Schema 1) mit HTT1800 durch Eliminierung des Ap^{TMAH} Liganden und führt zur Quervernetzung des präkeramischen Polymers. Aus dem „Grünkörper“ wird nach Pyrolyse bei 1100 °C der Rh@SiCN Katalysator gebildet (**Schema 4-1**, Route a) und eine Festkörper NMR Messung beschreibt das Nanokomposit (Fig. S2 in ESI). Die Metallbeladung im resultierenden Material wird durch das Verhältnis Si/Rh beschrieben.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) lieferte Aufnahmen der detaillierten Mikrostruktur der synthetisierten Materialien. Im Fall von Rh-10 (Si/Rh=10) kam es, wie erwartet, aufgrund der hohen Metallbeladung zu Agglomeration der NPs und zu einer breiten Verteilung der Partikelgröße. (Abb. S3, ESI). Das Material mit geringerer Metallbeladung (Rh-20:Rh/Si Verhältnis=20) konnte sehr kleine NPs mit einer durchschnittlichen Größe von 1.6 nm (siehe **Abbildung 4-1** a-c) aufweisen.



Schema 4-1: Syntheseroute für die Herstellung von nicht porösen (Route a) und porösen (Route b) Rh@SiCN Katalysatoren. Der erste Schritt in Route (a) beschreibt die chemische Modifikation des Polysilazanes während Route (b) die Bildung eines Blockcopolymers und dessen Modifikation mit Rhodiumionen enthält. Der zweite Schritt beider Routen beschreibt die Pyrolyse unter Stickstoffatmosphäre und führt entweder zu nicht porösen (Rh@SiCN) oder porösen (p-Rh@SiCN) Materialien.

Röntgenbeugungsmessungen (PXRD) (**Abbildung 4-1** d) zeigen die typischen Reflexionsmuster für die kubische Phase von Rhodium bei 2θ von 41.1° (111), 47.7° (200) und 69.9° (220). Die Gegenwart von elementarem Metall innerhalb der Materialien konnte auf die Reduktion der Rh(II) Ionen unter reduktiver Atmosphäre

während der Pyrolyse durch Bildung von Wasserstoff, Ammoniak und Methan zurückgeführt werden.

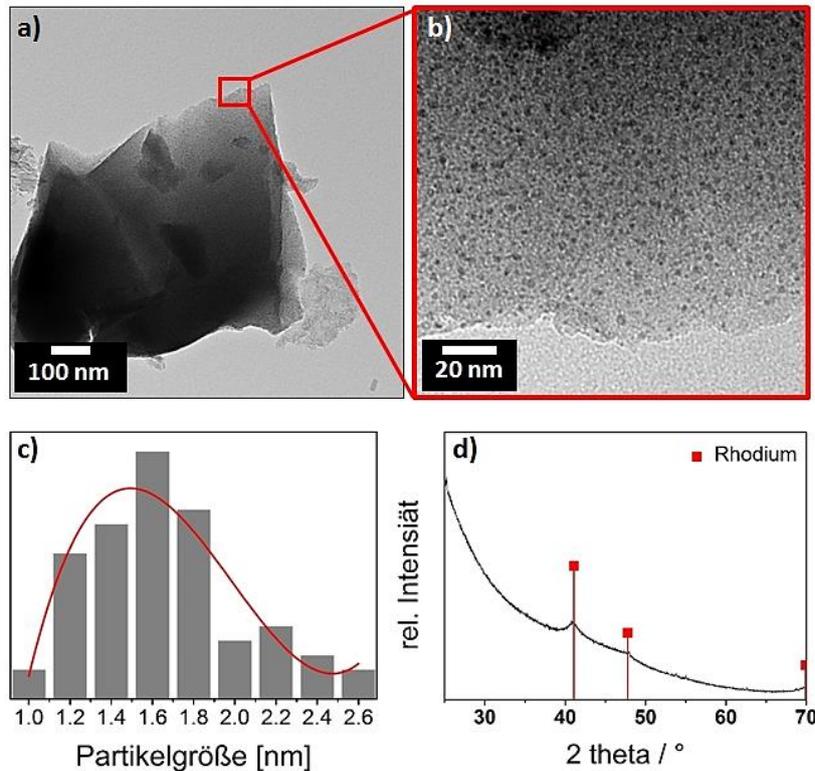


Abbildung 4-1: a,b) TEM Aufnahme einer nicht porösen Rh@SiCN Keramik (Rh-20); (c) Partikelgrößenverteilung mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1.6 nm und (d) PXRD Beugungsmuster einer Rh@SiCN mit zugehörigem Referenzmuster von Rh.

Bisher konnten wir erfolgreich sehr kleine Rhodium-NPs fein verteilt in einer SiCN Matrix erhalten. Diese Materialien weisen sehr geringe Oberflächen auf, die zu schwierigen Massentransportbedingungen führen, wenn diese als Katalysator verwendet werden. Um Porosität in diese Materialien einzubringen, wird ein Blockcopolymer aus PEOH und HTT1800 hergestellt. PEOH wird in Toluol gelöst und mit den Silazanpräkursor gemischt. Anschließend wird der Rhodiumkomplex, welcher die Quervernetzung katalysiert, zugegeben. Nach 20 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält einen strukturierten Grünkörper. Während der Pyrolyse (bei 1000 °C unter Stickstoffatmosphäre) zersetzt sich das PEOH und man erhält ein poröses Rh@SiCN (p-Rh@SiCN) Material (**Schema 4-1**, Route b). Wieder wurde in dieser Syntheseroute die sehr kleine Partikelgröße, wie auch bei den zuvor

hergestellten, nicht-porösen Keramiken, gewährleistet und man erhält homogen verteilte Rhodium-NPs in einer Größenverteilung zwischen 1,0 – 2.8 nm (**Abbildung 4-2 a und b**).

Der Erfolg dieser Synthese und die Ausbildung von Porosität kann durch N_2 -Adsorption bewiesen werden. Die Adsorptions-Desorptionsisotherme von p-Rh@SiCN (**Abbildung 4-2 c**) ist ähnlich der für mesoporöse Materialien bekannten Typ IV Isotherme, obwohl auch die hohe Adsorption von Stickstoff bei $P/P_0 < 0.1$ die Existenz von Mikroporen zeigt. Die spezifische Oberfläche vom p-Rh@SiCN Material beträgt $205 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Durch Anwendung der NLDFT für den Adsorptionszweig der Isotherme, wurde eine Porengrößenverteilung im Bereich von 3-12 nm bestimmt.

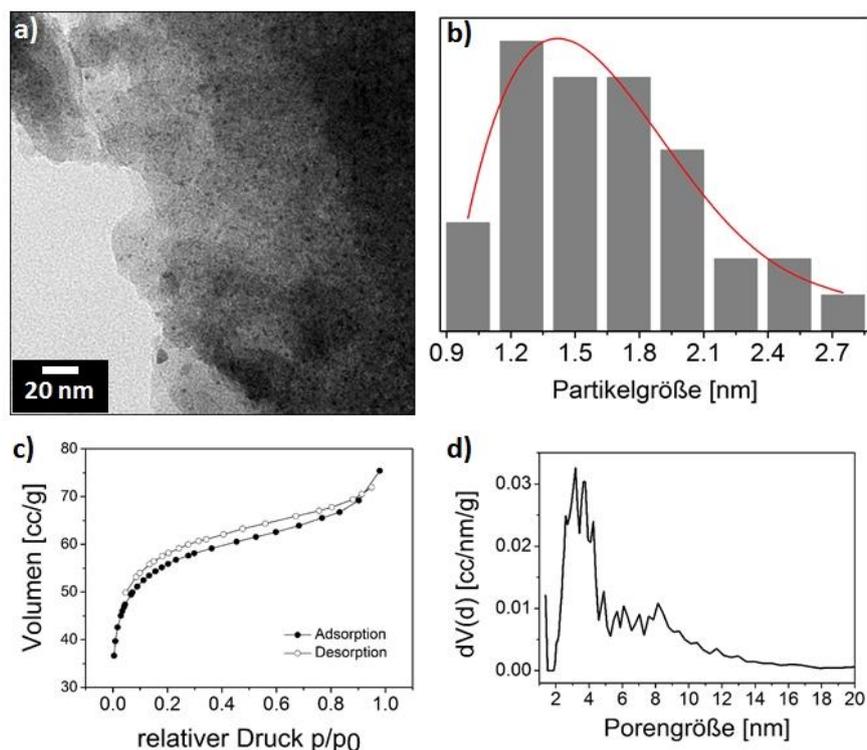
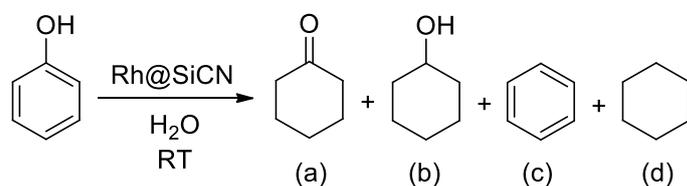


Abbildung 4-2: (a) TEM Aufnahme einer porösen Rh@SiCN Keramik, (b) Partikelgrößenverteilung mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1.4 nm, (c) N_2 -Sorptionsisotherme und (d) Porengröße im mesoporösen Bereich von 3 bis 12 nm.

Das poröse Rh@SiCN (p-Rh-20) Nanokomposit wurde in der selektiven Hydrierung von Phenol bei Raumtemperatur untersucht. Die Ergebnisse des ersten Screenings mit verschiedenen Lösungsmitteln (Eintrag 1-6) sind in **Tabelle 4-1** gezeigt.

Tabelle 4-1: Hydrierung von Phenol durch Rh@SiCN Katalysatoren.^a



Eintrag	p _{H2} (bar)	Zeit (h)	Lösungsmittel	Additiv	Umsatz. (%)	Sel. von (a) in %
1	6	1	EtOH	-	46	44
2	6	1	EtOAc	-	72	33
3	6	1	THF	-	38	38
4	6	1	Toluol	-	38	68
5	6	1	H ₂ O	-	27	70
6	6	4	H ₂ O	-	100	0
7	6	2	H ₂ O	-	54	67
8	6	2	H ₂ O	Chlorbenzol	26	77
9	6	2	H ₂ O	ZnCl ₂ ·4H ₂ O	0	0
10	6	2	H ₂ O	Aceton	37	82
11	6	2	H ₂ O	GVL	29	86
12	6	4	H ₂ O	GVL	67	72
13	10	3	H ₂ O	GVL	74	73
14 ^[b]	6	4	H ₂ O	GVL	23	80
15 ^[b]	6	6	H ₂ O	GVL	73	68
16	6	5	H ₂ O	GVL	99	73

^a Reaktionsbedingungen: 2 mol% p-Rh-20 Katalysator, 25 °C, 3 ml Lösungsmittel, 10 mmol Additiv; ^b 2 mol% Rh-20 Katalysator; GVL = γ -Valerolacton.

In Ethanol (EtOH) und Ethylacetat (EtOAc) wurde ein hoher Umsatz von Phenol, aber eine geringe Selektivität zu Cyclohexanon (CHN) beobachtet (Einträge 1 und 2). In Tetrahydrofuran (THF) und Toluol (TOL) zeigte der Katalysator fast die gleiche Aktivität, aber in Toluol eine höhere Selektivität zum CHN (Einträge 3 und 4). Beim

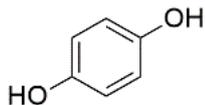
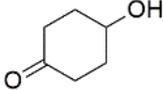
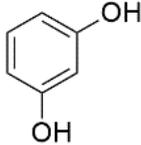
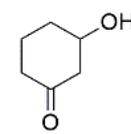
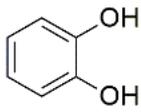
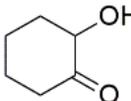
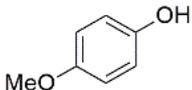
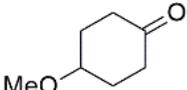
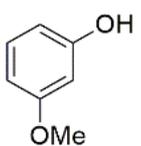
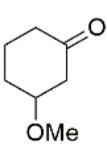
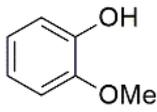
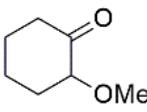
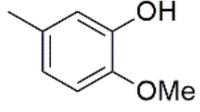
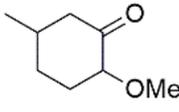
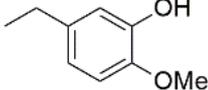
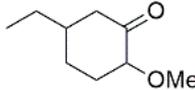
Lösungsmittelscreening zeigte Wasser die höchste Selektivität (Eintrag 5) und da es ein umweltfreundliches Lösungsmittel ist wurde es für weitere Studien gewählt. In reinem Wasser wurde quantitativer Umsatz von Phenol zu Cyclohexanol (CHL) nach vier Stunden beobachtet (Eintrag 6). Bemerkenswert ist, dass mit der Zugabe von Chlorbenzol, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aceton oder γ -Valerolacton (GVL) als Additiv zu Wasser, die Selektivität zu CHN stark gesteigert wurde (Einträge 8-16). Der Verbrauch von Aceton oder GVL während der Reaktion wurde nicht beobachtet, was ihre Rolle als Lösungsmittel oder Vermittler, wahrscheinlich durch ihre Bindung mit CHN, zeigt. Da GVL eine erneuerbare Chemikalie ist und somit aus Biomasse zugänglich^[54], wird es für die weiteren Studien als Co-Lösungsmittel verwendet. Die Zugabe der Lewisäure $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ führte zu Deaktivierung des Katalysators (Eintrag 9). Vergleicht man poröses mit nicht porösem Material, so zeigt der poröse Katalysator eine höhere Aktivität (Eintrag 14), da mehr Metall, aufgrund der gesteigerten Oberfläche des Materials, zugänglich ist.

Die Substratbreite wurde untersucht, um den Effekt von verschiedenen Substituenten zu erfassen und die Ergebnisse sind in **Tabelle 4-2** dargestellt. Dihydroxyarene konnten selektiv zu Hydroxycyclohexanon mit der höchsten Selektivität für Brenzcatechin (Eintrag 3) im Vergleich zu Resorcin (Eintrag 2) und Hydrochinon (Eintrag 1) hergestellt werden. Bei den Einträgen 1 und 2 konnte auch C-O-Bindungsspaltung und dadurch geringe Mengen an CHN und CHL in geringen Umsätzen (<20 %) beobachtet werden. Für ligninbasierte Guajacole konnte eine ähnliche Selektivität zur Keto-Gruppe für *ortho*, *para* und *meta* Isomere (Einträge 4-6) beobachtet werden. Jedoch resultierte die Einführung einer elektronenschiebenden Alkylgruppe in *para* Position zum -OH in einer erhöhten Selektivität von 85-91% (Einträge 7 und 8).

Wiederverwendbarkeitsstudien des Katalysators mit bis zu sechs aufeinander folgenden Zyklen sind in **Abbildung 4-3 b** gezeigt. Es konnte kein Aktivitätsverlust beobachtet werden, sodass die NCs stabil in der SiCN Matrix verankert sind und kein Metall in der überstehenden Lösung gefunden werden konnte. Der Zeit-Umsatz-Plot des Umsatzes der Phenolhydrierung in Wasser bei 25 °C ist in **Abbildung 4-3 a**

gezeigt. Ein vollständiger Umsatz wurde nach 5 Stunden erreicht. Im Gegensatz zu dem p-Rh-20 Katalysator zeigten die kommerziell erhältlichen Katalysatoren ähnliche

Tabelle 4-2: Hydrierung von hydroxylaromatischen Verbindungen mit einem porösen Rh@SiCN Katalysator. ^a

Eintrag	Substrat	Zeit [h]	Produkt	Umsatz [%]	Sel. ^b [%]	Sel. ^c [%]
1		7		95	67	0 ^d
2		8		94	66	0 ^e
3		4		99	83	14
4		11		95	40	50
5		11		95	33	55
6		15		90	40	52
7		16		99	2	91
8		16		99	5	85

^a Reaktionsbedingungen: 2 mol% p-Rh-20 Katalysator, 25 °C, 3 ml H₂O, 10 mmol γ -Valerolacton. ^b Selektivität zum Alkohol. ^c Selektivität zum Keton. ^d 10 % Cyclohexanon und 18 % Cyclohexanol wurden beobachtet. ^e 7 % Cyclohexanon, 19 % Cyclohexanol.

Selektivität, aber geringere Aktivität (Abbildung 4-3 c). Nach 5 Stunden mit gleicher Katalysatorbeladung von 2 mol% erreicht der p-Rh-20 Katalysator 99 % Umsatz, während beispielsweise Rh/Al₂O₃ und Rh/C 49 % und 36 % zeigten.

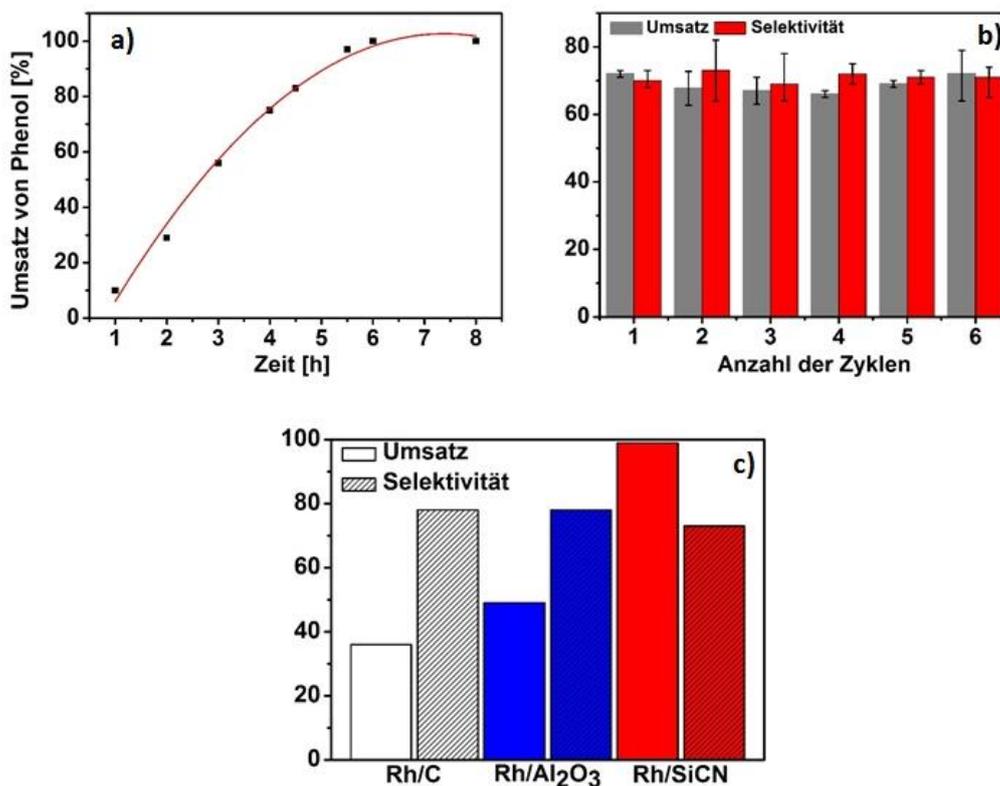


Abbildung 4-3: (a) Zeit-Umsatz-Plot und (b) Wiederverwendbarkeitsstudien eines p-Rh@SiCN Katalysators, (c) Vergleich des p-Rh-20 mit kommerziell erhältlichem Rh/C und Rh/Al₂O₃. Reaktionsbedingungen: 2 mol% Katalysator, 6 bar und 25°C.

4.3. Zusammenfassung

Die Bildung und Stabilisierung von kleinen Rhodiumnanopartikeln in einer thermisch robusten Siliziumcarbonitrid Matrix konnte durch Pyrolyse (1100 °C/Stickstoff) eines chemisch modifizierten, kommerziell erhältlichen Polysilazans erreicht werden. Ein Amidorhodium Komplex wurde für die chemische Modifikation verwendet und diente auch als Katalysator für die Quervernetzung des Polysilazanes bei Raumtemperatur durch Hydrosilylierungsreaktionen. Die Zugänglichkeit der Rhodiumnanopartikel wurde durch Einführung von Porosität und Erhöhung der Oberfläche des Materials verbessert. Dies wurde durch die Synthese eines Blockcopolymers des

kommerziellen Polysilazanes mit hydroxyfunktionalisiertem Polyethylen und anschließender Pyrolyse, was zu einem porösen Rh@SiCN Katalysator führte, ermöglicht. Die Größe der Metallpartikel konnte, durch Einstellung der Menge an Metallkomplex, geändert werden. Diese neuartigen Katalysatoren weisen eine hohe Aktivität in der selektiven Hydrierung von Phenol bei Raumtemperatur unter sehr geringen Wasserstoffdrücken auf. Poröse Katalysatoren waren sogar noch aktiver im Vergleich zu ihren nicht porösen Gegenstücken. Die Katalysatoren bieten Wiederverwendbarkeit und ein breites Substratspektrum.

4.4. Experimenteller Teil

Synthese des Liganden

Ap^{TMA}H [(4-Methyl-pyridin-2-yl)-(2,4,6-tri-methyl-phenyl)-amin] wurde nach bekannter Vorschrift hergestellt. Die Details der typischen Syntheseroute werden in der ESI gezeigt.

Synthese eines [Rh(Ap^{TMA})(cod) Komplexes (1)

Einer veränderten Synthese aus der Literatur folgend werden 435 mg (1.92 mmol) Ap^{TMA}H in 35 ml Diethylether bis 0 °C abgekühlt und 1.25 ml von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zugegeben. Anschließend wird eine Suspension aus 473 mg (0.96 mmol) [RhCl(cod)]₂ und 20 ml Diethylether bei 0 °C zur lithiierten Ligandlösung zugegeben und über Nacht gerührt. Lithiumchlorid wird von der Komplexlösung abfiltriert und dreimal mit 20 ml Diethylether nachgewaschen. Die Lösung wird konzentriert und der Komplex kristallisiert bei -20 °C. Ausbeute: 699 mg (83.5 %).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 7.87 (d, J=5.4 Hz, 1H, NCH), 6.90 (s, 2H, arom. H), 6.79 (d, 1H, J=5.4 Hz, arom. H), 6.74 (s, 1H, arom. H), 5.27 (s, 4H, cod), 3.96 (bs, 6H, cod), 2.56 (s, 3H, ar-CH₃), 2.20 (bs, 9H, ar. CH₃), 1.57 (bs, 8H, cod) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 19.31, 21.38, 21.84, 31.67, 105.06, 107.99, 129.63, 133.29, 134.01, 141.90, 143.91, 151.03, 176.15 ppm.

Synthese einer Rh@SiCN Keramik

Für die Synthese einer Rh-10 (Si/Rh = 10) Keramik werden 339 mg und analog für die Rh-20 (Si/Rh = 20) Keramik 169 mg (0.389 mmol) $[\text{Rh}(\text{Ap}^{\text{TMA}})(\text{cod})]$ in 3 ml Hexan



gelöst. Nach Zugabe von 0.5 ml (7.77 mmol) HTT1800 verändert die Lösung ihre Farbe von gelb zu dunkelrot. Nach 10 Minuten bei Raumtemperatur erhält man ein viskoses Material. Die Grünkörper werden in ein Quarzschiff gegeben und nach folgendem Temperaturprogramm bei 1100 °C gebrannt:

Die folgenden keramischen Ausbeuten wurden erhalten: für Rh-10: 65.9 % und 80.8 % für Rh-20. Die Keramiken werden mit einer Kugelmühle für 20 Minuten gemahlen.

Synthese der porösen Rh@SiCN Keramik

Die Metallbeladung des Endmaterials wird durch das Verhältnis von Silizium zu Rhodium (Si:Rh) eingestellt und Katalysatoren mit Si:Rh=10 (Rh-10) und Si/Rh=20 (Rh-20) werden hergestellt. Für Rh-20, [PEOH:HTT 1800 Gewichtsverhältnis = 70:30], 233 mg des PEOH ($M_n = 2110$, $M_w = 4053$, PDI = 1.9) werden in 5 ml Toluol bei 130 °C gelöst. Anschließend werden 100 μl (1.554 mmol) HTT1800 ohne rühren zugegeben. Nach 1 Stunde wird 33.88 mg (für Rh-20) in 1 ml Toluol gelöst zugegeben. Am nächsten Tag wird das Lösungsmittel entfernt und in ein Quarzschiff gegeben und bei 1000 °C pyrolysiert. Der Rh-10 Katalysator enthält 13.0 wt% Rh und die Rh-20 enthält 8.1 wt% Rh.

Katalytische Studien

Der Katalysator wird in Methanol dispergiert und mit NaOH (1.6 M) bei 80 °C für 16 Stunden behandelt.

Für die Hydrierungsreaktion wird das Glasfläschchen mit 0.5 mmol Substrat, 3 ml Lösungsmittel und dem Additiv in einem Stahlautoklav platziert. Der Autoklav wird mit Wasserstoff gefüllt. Nach einer bestimmten Reaktionszeit gibt man EtOAc und

0.5 mmol *n*-Dodecan als internen Standard in das Glasfläschchen. Nach Abtrennung des Katalysators wird die Lösung mit GC analysiert.

Für die Wiederverwendbarkeitsstudien wird der Katalysator durch Zentrifugation bei 2000 rpm abgetrennt und dreimal mit Aceton gewaschen und unter gleichen Bedingungen wieder verwendet.

4.5. Danksagung

RK dankt der Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft, DFG und SFB 840 B1. Die Autoren danken Florian Puchtler für die PXRD Analyse und Dr. Renée Siegel für die Festkörper NMR Analyse.

4.6. Literaturverweise

- [1] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber und T. Zhang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11559-11624.
- [2] C. Xu, R. A. D. Arancon, J. Labidi und R. Luque, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7485-7500.
- [3] T. Yoshikawa, S. Shinohara, T. Yagi, N. Ryumon, Y. Nakasaka, T. Tago und T. Masuda, *Appl. Catal. B* **2014**, *146*, 289-297.
- [4] S. Bähn, S. Imm, L. Neubert, M. Zhang, H. Neumann und M. Beller, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1853-1864.
- [5] J. Zhong, J. Chen und L. Chen, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3555-3569.
- [6] V. Z. Fridman und A. A. Davydov, *J. Catal.* **2000**, *195*, 20-30.
- [7] C.-J. Lin, S.-H. Huang, N.-C. Lai und C.-M. Yang, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4121-4129.
- [8] J. Matos und A. Corma, *Appl. Catal. A* **2011**, *404*, 103-112.
- [9] R. D. Patil und Y. Sasson, *Appl. Catal. A* **2015**, *499*, 227-231.
- [10] G. Feng, P. Chen und H. Lou, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2300-2304.

- [11] L. Zhang, B. Wang, Y. Ding, G. Wen, S. B. A. Hamid und D. Su, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 1003-1006.
- [12] G. Xu, J. Guo, Y. Zhang, Y. Fu, J. Chen, L. Ma und Q. Guo, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2485-2492.
- [13] C. V. Rode, U. D. Joshi, O. Sato und M. Shirai, *Chem. Comm.* **2003**, 1960-1961.
- [14] Y. Li, X. Xu, P. Zhang, Y. Gong, H. Li und Y. Wang, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 10973-10982.
- [15] H. Liu, T. Jiang, B. Han, S. Liang und Y. Zhou, *Science* **2009**, *326*, 1250-1252.
- [16] Y. Wang, J. Yao, H. Li, D. Su und M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2362-2365.
- [17] K. H. Park, K. Jang, H. J. Kim und S. U. Son, *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 1152-1155.
- [18] M. J. Jacinto, P. K. Kiyohara, S. H. Masunaga, R. F. Jardim und L. M. Rossi, *Appl. Catal. A* **2008**, *338*, 52-57.
- [19] H. A. Smith und B. L. Stump, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2739-2743.
- [20] Y. Wei, B. Rao, X. Cong und X. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9250-9253.
- [21] H. Wang, F. Zhao, S.-i. Fujita und M. Arai, *Cataly. Commun.* **2008**, *9*, 362-368.
- [22] S.-i. Fujita, T. Yamada, Y. Akiyama, H. Cheng, F. Zhao und M. Arai, *J. Supercrit. Fluids* **2010**, *54*, 190-201.
- [23] H. J. Kleebe, H. Störmer, S. Trassl und G. Ziegler, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 858-866.
- [24] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel und G. D. Sorarù, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 1805-1837.
- [25] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser und A. Klonczynski, *J. Ceram. Soc. Jap.* **2006**, *114*, 425-444.

- [26] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill und F. Aldinger, *Nature* **1996**, 382, 796-798.
- [27] E. Chong, S. Qayyum, L. L. Schafer und R. Kempe, *Organometallics* **2013**, 32, 1858-1865.
- [28] C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, R. Kempe und M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, 50, 7283-7286.
- [29] G. G. Skvortsov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, A. Noor, C. Döring und R. Kempe, *Organometallics* **2007**, 26, 5770-5773.
- [30] N. M. Scott und R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 1319-1324.
- [31] T. Schareina und R. Kempe, *Angew. Chem.* **2002**, 41, 1521-1523.
- [32] T. Schareina, G. Hillebrand, H. Fuhrmann und R. Kempe, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 2001, 2421-2426.
- [33] A. Spannenberg, P. Arndt und R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 37, 832-835.
- [34] A. Spannenberg, M. Oberthür, H. Noss, A. Tillack, P. Arndt und R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, 37, 2079-2082.
- [35] R. Kempe, S. Brenner und P. Arndt, *Organometallics* **1996**, 15, 1071-1074.
- [36] D. Forberg, J. Obenauf, M. Friedrich, S.-M. Huhne, W. Mader, G. Motz und R. Kempe, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 4188-4192.
- [37] M. Zaheer, J. Hermannsdörfer, W. P. Kretschmer, G. Motz und R. Kempe, *ChemCatChem* **2014**, 6, 91-95.
- [38] G. Glatz, T. Schmalz, T. Kraus, F. Haarmann, G. Motz und R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4231-4238.
- [39] M. Zaheer, G. Motz und R. Kempe, *J. Mat. Chem.* **2011**, 21, 18825-18831.

- [40] S. M. Sachau, M. Zaheer, A. Lale, M. Friedrich, C. E. Denner, U. B. Demirci, S. Bernard, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2016**, DOI: 10.1002/chem.201603266.
- [41] D. Forberg, T. Schwob, M. Zaheer, M. Friedrich, N. Miyajima und R. Kempe, *Nat. Commun.* **2016**, accepted
- [42] T. Schwob und R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, DOI: 10.1002/anie.201608321.
- [43] M. Zaheer, T. Schmalz, G. Motz und R. Kempe, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5102-5116.
- [44] Q. D. Nghiem, D. J. Kim und D. P. Kim, *Adv. Mat.* **2007**, *19*, 2351-2354.
- [45] C. T. Nguyen, P. H. Hoang, J. Perumal und D.-P. Kim, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3484-3486.
- [46] Y. Shi, Y. Wan, Y. Zhai, R. Liu, Y. Meng, B. Tu und D. Zhao, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1761-1771.
- [47] M. Zaheer, C. D. Keenan, J. Hermannsdörfer, E. Roessler, G. Motz, J. Senker und R. Kempe, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3952-3963.
- [48] M. Kamperman, C. B. W. Garcia, P. Du, H. Ow und U. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14708-14709.
- [49] H. Wang, S.-y. Zheng, X.-d. Li und D.-p. Kim, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *80*, 357-362.
- [50] J. Yan, A. Wang und und D.-P. Kim, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 128-133.
- [51] J.-K. Ewert, C. Denner, M. Friedrich, G. Motz und R. Kempe, *Nanomater.* **2015**, *5*, 425.
- [52] S. K. T. Pillai, W. P. Kretschmer, C. Denner, G. Motz, M. Hund, A. Fery, M. Trebbin, S. Förster und R. Kempe, *Small* **2013**, *9*, 983-983.

- [53] S. K. T. Pillai, W. P. Kretschmer, M. Trebbin, S. Förster und R. Kempe, *Chem.Eur. J.* **2012**, *18*, 13974-13978.
- [54] S. G. Wettstein, D. M. Alonso, Y. Chong und J. A. Dumesic, *Energy Environ.Sci.* **2012**, *5*, 8199-8203.

4.7. Zusätzliche Informationen

Generelle Anmerkungen

Die Synthese des Komplexes wurde unter Argon Atmosphäre mittels Schlenktechnik durchzuführen. Die dafür verwendeten Lösungsmittel (THF, Toluol, Hexan) wurden getrocknet und über Natriumbenzophenon destilliert. Deuterierte Lösungsmittel, von Cambridge Isotope Laboratories, wurden vor Verwendung entgast, über Molekularsieb getrocknet und destilliert. Das Chloro(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)dimer (98%) und *n*-Dodecan wurden von abcr erhalten, *n*-Butyllithium und Phenol und dessen Derivate wurden von alfa aesar bezogen und ohne Aufreinigung verwendet.

Charakterisierung

1) Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^1H und ^{13}C NMR Spektren des organischen Liganden wurden an einem Varian INOVA 300 MHz Spektrometer bei Raumtemperatur gemessen. Das Spektrum des Rhodiumkomplexes wurde von einem Bruker Advance III HD 500 Spektrometer (500 MHz für ^1H , 125 MHz für ^{13}C) bei Raumtemperatur gemessen. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm relativ zum deuterierten Lösungsmittel (CDCl_3) angegeben. Kopplungskonstanten (J) werden in Hz angegeben.

2) FT-IR-Analyse

Durch ATR-Infrarotspektroskopie mittels eines Spektrometers SPEKTRUM 100 FT-IR der Firma PERKIN ELMER werden die IR Spektren des Grünkörpers und der Keramik gemessen. Der Messbereich liegt zwischen 4000 cm^{-1} und 550 cm^{-1} .

3) Stickstoffsorptionsmessungen

Die N₂ Sorptionsmessungen werden mit einem Quantachrome Nova 2000e Gerät ausgeführt. 50-200 mg der Keramik werden in einer Glasmesszelle abgewogen und entgast (300 °C, 10⁻⁴ bar, 2 Stunden). Die Isothermen werden bei 77 K gemessen. Die Porenbreite und das durchschnittliche Porenvolumen werden durch die nonlocal functional theory (NLDFT, slit pore). Die spezifischen Oberflächen werden durch Verwendung der p/p₀ – Werte von 0.05 – 0.31 bestimmt (BET).

4) Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM Abbildungen werden mit einem Varian LEO 9220 (200 kV) Gerät aufgenommen. Die Proben werden in Chloroform suspendiert und für 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wird ein Tropfen der suspendierten Probe auf ein CF200-Cu-grid (Electron Microscopy Science) platziert und getrocknet.

5) Pyrolyse der Keramik

Die Keramiken werden in einem Hochtemperaturofen der Marke Gero unter Stickstoffatmosphäre pyrolysiert.

6) Mahlen der Keramiken

Die pyrolysierten Keramiken werden mit einer Kugelmühle Pulverisette 0" (Frisch) bei hoher Amplitude für 20 Minuten gemahlen.

7) Gas Chromatographie (GC)

Die Analyse der verwendeten Produkte und Edukte in der Katalyse werden an einem Agilent 6850N mit einer OpVima Säule durchgeführt.

Synthese der organischen Komponenten und des Komplexes

Synthese der Ap^{TMAH}-Komponente (4-Methyl-pyridin-2-yl)-(2,4,6-tri-methyl-phenyl)-amin

Die Synthese des Ap^{TMAH} wird nach bekannter Literaturvorschrift durchgeführt.^[1] Dabei werden 5.836 g (45.7 mmol) 2-Chlor-4-methylpyridin mit 7.86 g (45.7 mmol) 2,4,6-Trimethylaniliniumchlorid gemischt und bei 180 °C für 20 h gerührt. Nach

Abkühlung auf Raumtemperatur werden Natriumcarbonat und 50 ml Wasser hinzugefügt. Die entstehende Lösung wird viermal mit 50 ml DCM extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl. Man gibt 100 ml einer 1:1 Mischung aus Diethylether: Hexan hinzu und filtriert den entstehenden Feststoff ab. Nach Umkristallisation in Diethylether erhält man das gewünschte Produkt. (2.63 g; 28.4 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 296 K): δ = 7.98 (d, 1H, J = 5.34 Hz, NCH), 6.96 (s, 2H), 6.44 (d, 1H, J = 5.34 Hz, arom. H), 6.36 (s, 1H, arom. H), 5.81 (s, 1H, NH), 2.32 (s, 3H, ar-CH_3), 2.12 (s, 6H, ar-CH_3), 2.14 (s, 3H, ar-CH_3) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 296 K): δ = 18.5, 21.2, 21.4, 106.0, 115.2, 129.4, 134.2, 136.9, 148.3, 149.2, 158.5 ppm.

Synthese des $[\text{Rh}(\text{Ap}^{\text{TMA}})(\text{cod})]$ Komplexes

Die Synthese des $[\text{Rh}(\text{Ap}^{\text{TMA}})(\text{cod})]$ Komplex wird nach abgewandelter Literaturvorschrift^[2] durchgeführt. 435 mg (1.92 mmol) $\text{Ap}^{\text{TMA}}\text{H}$ werden in 35 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 1.25 mL $n\text{-BuLi}$ (1.6 M, in $n\text{-Hexan}$) wird das Reaktionsgemisch bei RT gerührt. Eine Suspension aus 473.5 mg (0.96 mmol) $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ und 20 ml Diethylether werden bei 0 °C zum lithiierten Liganden zugegeben und über Nacht gerührt. Nach Filtration und dreifacher Extraktion mit 20 mL Diethylether werden die kombinierten organischen Phasen konzentriert. Kristallisation bei -20 °C ergeben das erwünschte Produkt (699 mg; 83.5%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 296 K): δ = 7.87 (d, 1H, J =5.4 Hz, NCH), 6.90 (s, 2H, arom. H), 6.79 (d, J =5.4 Hz, 1H, arom. H), 6.74 (s, 1H, arom. H), 5.27 (s, 4H, cod), 3.96 (bs, 6H, cod), 2.56 (s, 3H, ar-CH_3), 2.20 (bs, 9H, ar-CH_3), 1.57 (bs, 8H, cod) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 296 K): δ = 19.31, 21.38, 21.84, 31.67, 105.06, 107.99, 129.63, 133.29, 134.01, 141.90, 143.91, 151.03, 176.15 ppm.

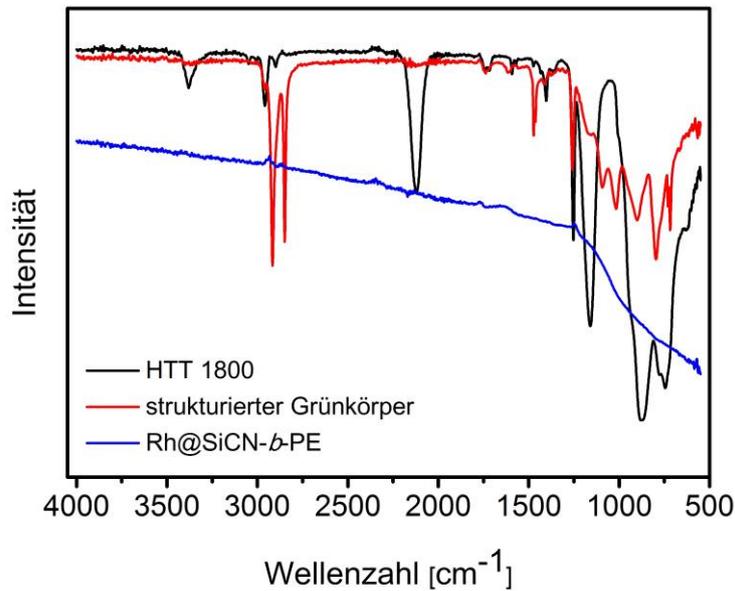


Abbildung S 4-1: FT-IR Spektrum des Polysilazans (HTT 1800) in Vergleich mit dem Grünkörper (metallmodifiziertes und quervernetztes Polymer) und das endgültige keramische Material (Rh@SiCN). Die deutliche Abnahme der Intensität der entscheidenden N-H-(3250 – 3450 cm^{-1}), Si-H- (2119 cm^{-1}) und der Vinylfunktionen (2800 – 2995 cm^{-1}) weisen den Quervernetzungsprozess nach. Die sehr breite Bande von 1270-800 cm^{-1} nach Pyrolyse kann den Si-C, Si-N und Si-N-Si Schwingungen zugeordnet werden.

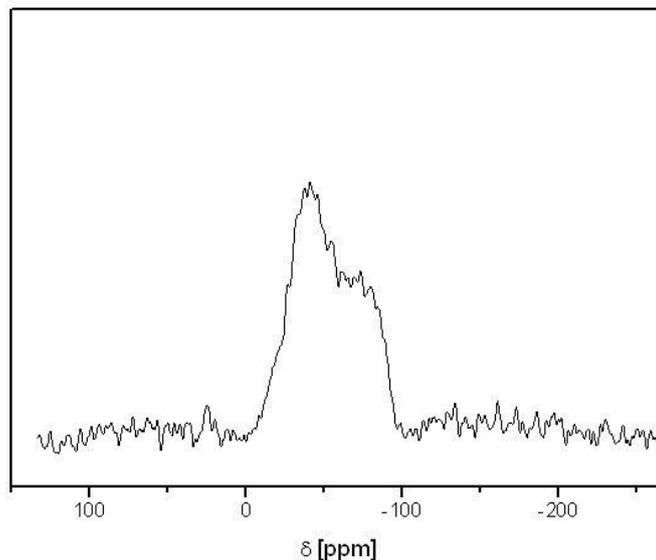


Abbildung S 4-2: ^{29}Si Festkörper NMR einer porösen Keramik mit einem typischen Peak bei 49.8 ppm, welcher charakteristisch für die homogenen Si-C-N Phase ist, die aus SiN_4 (-48 ppm), SiC (-15 ppm) und SiN_3C (-30 ppm) besteht.^[3]

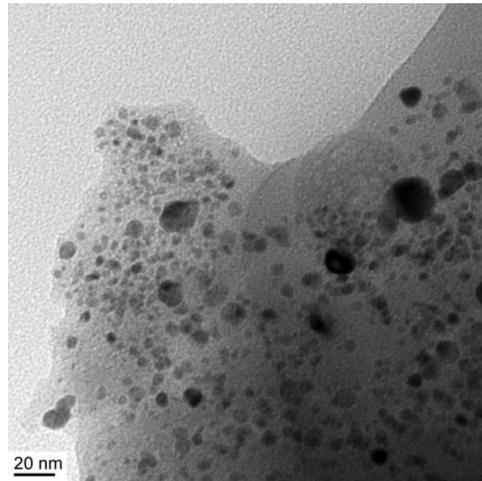


Abbildung S 4-3: TEM Abbildung einer Rh@SiCN Keramik mit einem Si/Rh Verhältnis von 10:1. Große Partikel werden aufgrund der hohen Metallbeladung in der Keramik gebildet.

- [1] S. Deeken, S. Proch, E. Casini, H. F. Braun, C. Mechtler, C. Marschner, G. Motz, R. Kempe, *Inorg. Chem* **2006**, *45*, 1871-1879.
- [2] G. Glatz : From Aminopyridinato Complexes via Metal Containing SiCN Precursor Ceramics to Heterogeneous Recyclable Oxidation Catalysts, Diss., Universität Bayreuth, **2009**.
- [3] S. Traßl, D. Suttor, G. Motz, E. Rössler and G. Ziegler, *J. Europ. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 215-225.

5. Ein wiederverwendbarer Katalysator für die selektive, oxidative Dehydrierung von *N*-Heterozyklen

Sonja Fehn [a], Gabriela Hahn [a], Christine E. Denner [a], und Rhett Kempe [a*]

[a] Anorganische Chemie II, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)

*Email: kempe@uni-bayreuth.de

Titel: „A reusable copper catalyst for the selective oxidative dehydrogenation of *N*-heterocycles”

Übersicht:

Oxidative Dehydrierung von Quinolinen ist eine wichtige katalytische Reaktion für die Synthese von heteroaromatischen Komponenten. Die Verwendung von, in großen Mengen verfügbaren, Übergangsmetallkatalysatoren anstelle seltener und teurer Edelmetalle in jeder katalytischen Reaktion erscheint eine vielversprechende Strategie zum Schutz unserer Elementressourcen. Besonders attraktiv ist die Verwendung von geträgerten, wiederverwendbaren Katalysatoren. Wir berichten hier von einem neuen, wiederverwendbaren Kupferkatalysator, der auf verschiedenen Längenskalen (Makro, Meso und Mikro) strukturiert ist. Unser Katalysator erlaubt die oxidative Dehydrierung von Quinolinen unter sehr milden Reaktionsbedingungen. Außerdem wurden hohe Aktivitäten, eine große Substratbreite und eine sehr gute Toleranz funktioneller Gruppen beobachtet. Wir erwarten ein breites Anwendungsspektrum für diesen wiederverwendbaren Katalysator in der organischen Synthese, basierend auf oxidativen Dehydrierungsschritten.

5.1. Einleitung

Die selektive Dehydrierung von Chinolinen ist in der organischen Synthese von großem Interesse, da (hetero)aromatische Moleküle als Intermediate für zahlreiche pharmazeutische Produkte verwendet werden.^[1] Außerdem sind sie interessante Kandidaten für die Verwendung als organische Wasserstoffspeichermoleküle.^[2,3] Trotz der jüngsten Entwicklungen in der akzeptorfreen Dehydrierung, ist ein oxidativer Weg wünschenswert,^[4] da er geringe Temperaturen und eine hohe Chemoselektivität verspricht. Die Verwendung von reichlich verfügbaren, billigen Übergangsmetallen als Katalysatoren ist der Schlüsselschritt für eine nachhaltigere Zukunft. In diesem Zusammenhang passt Kupfer wegen seiner großen Auswahl an Oxidationsstufen gut. Außerdem fanden Kupfer basierte Katalysatoren^[4,5] Anwendung in der Oxidation von Alkoholen oder Aminen.^[6] Kürzlich wurde, neben Edelmetallkatalysatoren,^[7] von Übergangsmetall-Katalysatoren von Beller^[8] und Stahl^[9] berichtet. Sie verwenden beide einen stickstoffdotierten Kohlenstoffträger mit Eisenoxid- und Cobalddioxidnanopartikeln, welche durch Graphen-Schalen geschützt sind. (**Schema 5-1**) Ein weiteres interessantes Trägermaterial sind polymerbasierte Keramiken (PDC) aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität, Oxidationsresistenz und chemischer Inertheit. Unsere Gruppe hat verschiedene, hoch aktive Katalysatoren mit einem Siliziumcarbonitrid Trägermaterial entwickelt.^[2,10,11] Durch unsere vergangenen Entwicklungen in der Kupferkatalyse^[11] ermutigt, verbesserten wir unser System und die Ergebnisse zeigen einen neuen, wiederverwendbaren, hoch aktiven Kupferkatalysator, welcher auf verschiedenen Längenskalen (makro, meso und mikro) strukturiert ist. Tatsächlich kombinieren diese sogenannten porösen Festkörper die Vorteile auf mehreren Skalenebenen. Makroporosität verbessert die Diffusionslimitierung und die Zugänglichkeit aktiver Zentren, Meso- und Mikroporosität generiert hohe spezifische Oberflächen. Verschiedene skalenübergreifende poröse Materialien wurden für die katalytische Anwendung, von zum Beispiel Zeoliten, entwickelt.^[12]

Hier berichten wir von dem ersten heterogenen Kupferkatalysator für die oxidative Dehydrierung von N-Heterozyklen. Wir beobachten eine hohe Aktivität für unseren wiederverwendbaren Katalysator. Der Umfang und die Toleranz funktioneller Gruppen ist außerdem attraktiv. Der Katalysator enthält kleine Kupfernanopartikel

(5 nm) und ist hierarchisch strukturiert, wobei er makroskopische Kugeln mit Meso- und Mikroporen enthält. Die Katalyse kann unter milden Bedingungen (70°C, 2-5 mol% Katalysator) und unter Umgebungsdruck durchgeführt werden. Im Vergleich zu einem kommerziell erhältlichen Cu/C Katalysator ist unser System besser und sechs Mal effizienter.

vorangehende Studien:

Reaktionsgleichung			
Beller 2014	0.18 mol% FeO _x @NGr-C 15 bar Luftdruck, 100 °C, 12h	-Me, -Ph, -OMe, -COOH, -Hal, -NO ₂ , -OH, -CF ₃ , -OEt, -BPin	A
Stahl 2015	2.5 mol% Co ₃ O ₄ @NGr-C 1 bar O ₂ , 60 °C, 1 eq K ₂ CO ₃	-Me, -OMe, -Hal, -Ph-SMe, -Ph-CH ₃ , -Ph-NO ₂ , -Ph-CN, -furan, -4H-Thiophen	B
Unsere Arbeit	4 mol% Cu@SiC Luft, 10 mol% TEMPO/NMI 100 °C	-Me, -OMe, -COOH, -Hal, -NO ₂ , -OH, -NH ₂	C

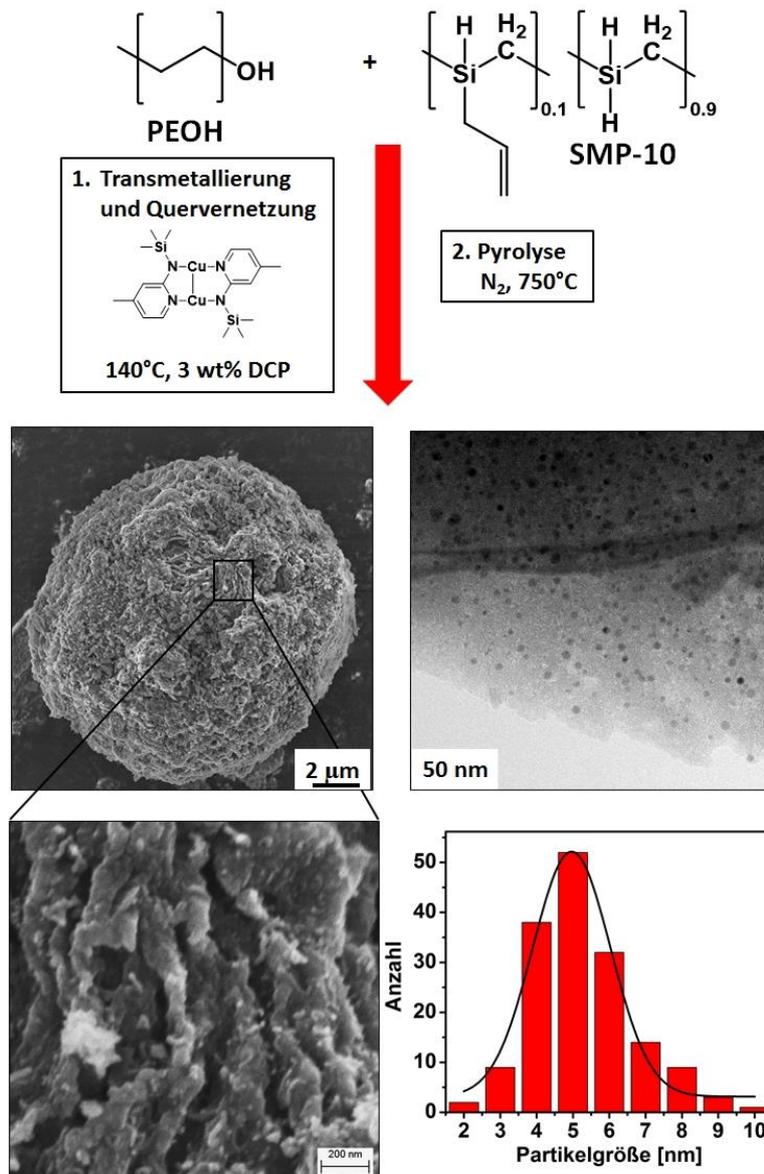
Schema 5-1: Beispiele für kürzliche Berichte von oxidativer Dehydrierung von Tetrahydrochinolinen mittels eines heterogenen Katalysators und unsere eigene Arbeit mit Reaktionsbedingungen und Substratbreite.

5.2. Ergebnisse und Diskussion

Vor kurzem zeigte Zaheer *et al.*, dass SiC Nanokomposite eine höhere Stabilität als SiCN Materialien aufweisen. In **Schema 5-2** ist eine allgemeine Syntheseroute des Kupfernanokomposits dargestellt.

Nach Synthese des Blockcopolymeres aus PEOH (hydroxyfunktionalisiertes Polyethylen) mit einem Molekulargewicht von 10522 g mol⁻¹ (M_n) und dem kommerziell erhältlichen Polycarbosilan Präkursor SMP-10 (Startfire Systems), wird der in THF gelöste Kupfermetallkomplex und Dicumylperoxid als Quervernetzer zugegeben. Während der Pyrolyse bei 750 °C wird die Kupferspezies zu elementarem Kupfer reduziert (das Endmaterial enthält 6.8 wt% Kupfer) und das Polymertemplat wird entfernt.

Ein wiederverwendbarer Katalysator für die selektive, oxidative Dehydrierung von N-Heterozyklen



Schema 5-2: Synthese und Charakterisierung des Cu@SiC Katalysators: a) Ein Blockcopolymer von Polyethylen und ein kommerziell erhältlich Polycarbosilan SMP-10 werden umgesetzt, der gelöste Metallkomplex wird zugegeben und nach Quervernetzung wird das Nanokomposit bei 750 °C pyrolysiert, b-e) Strukturierung des Katalysators auf verschiedenen Skalenebenen. b) REM Aufnahmen, die eine Cu@SiC Kugel zeigen, c) Strukturierung der makroporösen Kugeln bis in den Meso-Bereich, d) Die Gegenwart von sehr kleinen Kupfernanopartikeln, homogen verteilt über den gesamten Träger, konnte durch TEM Analyse nachgewiesen werden, e) Kupferpartikelverteilung mit einer Durchschnittsgröße zwischen 5-6 nm.

Das poröse Nanokomposit wird mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht, welches Kugeln mit einer hierarchischen Struktur im makroporösen Bereich zeigt. Außerdem besteht das Material aus Mikro- und Mesoporen,

welche in einer Stickstoffsorptionsmessung, in **Abbildung 5-1 C** und **D** gezeigt, dargestellt werden konnte. Wie erwartet zeigt die Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) Analyse eine homogene Verteilung von Kupfernanopartikeln mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 5 nm. Die Bildung eines Blockcopolymers konnte durch IR-Spektroskopie (**Abbildung 5-1 A**) nachgewiesen werden. Die Verknüpfung findet durch eine Kondensationsreaktion der Si-H Bindung mit der Hydroxylgruppe des Polyethylens statt. Die Abnahme der Intensitäten der Si-H Streckschwingung belegt diese Reaktion.

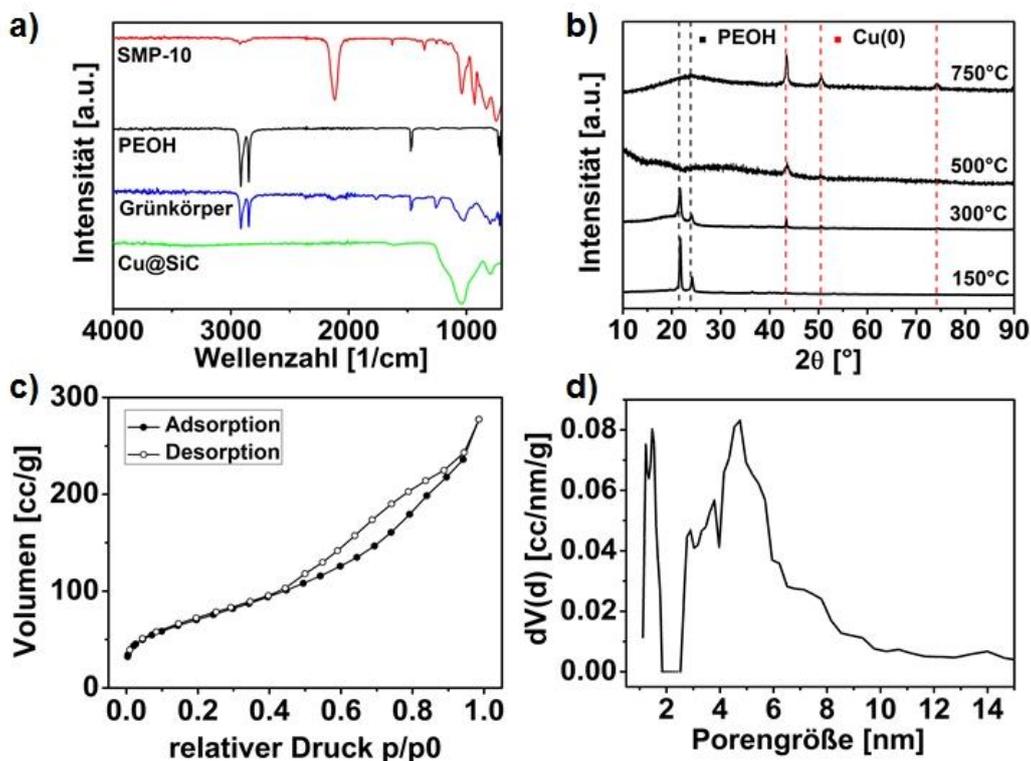


Abbildung 5-1: Weitere Charakterisierungen des Cu@SiC Nanokomposits: a) IR-Spektren von SMP-10, PEOH, dem Grünkörper und der pyrolysierten Cu@SiC Keramik, welche die Abnahme der Intensität der Si-H Bindung zeigen, b) PXRD Analysen bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen mit den zugehörigen Referenzmustern von Cu(0) und hydroxylfunktionalisiertes Polyethylen. Die Bildung der Cu(0) Partikel beginnt bereits bei einer Pyrolysetemperatur von 300 °C, c) Stickstoffsorptionsmessungen, d) Berechnete Porengrößenverteilung.

Die Gegenwart von elementarem Kupfer wurde durch Röntgenpulverbeugungsmessung (PXRD) bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen gezeigt. Das Material, welches bis 150 °C pyrolysiert wurde, zeigt die

Reflexionsmuster des noch im Material enthaltenen PEOH bei einem Braggwinkel von $2\theta = 21.5^\circ$ und 23.8° (Referenz PXRD ESI **Abbildung S 5-1**). Bei 500°C und 750°C ist kein PEOH mehr enthalten und die PXRD Messungen zeigen die charakteristischen Beugungsmuster einer kubischen Phase des Kupfers bei den Braggwinkeln $2\theta = 43.3^\circ$, 50.4° und 74.1° welche den hkl Reflexen (111), (200) und (220) zugeordnet werden können. Stickstoffsorptionsmessungen des Cu@SiC Materials lassen eine Typ IV Isotherme erkennen, welche für mesoporöses Material bekannt ist. Die spezifische Oberfläche, welche über die Brunauer-Emmet-Teller (BET) Methode berechnet wurde, beträgt $245\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

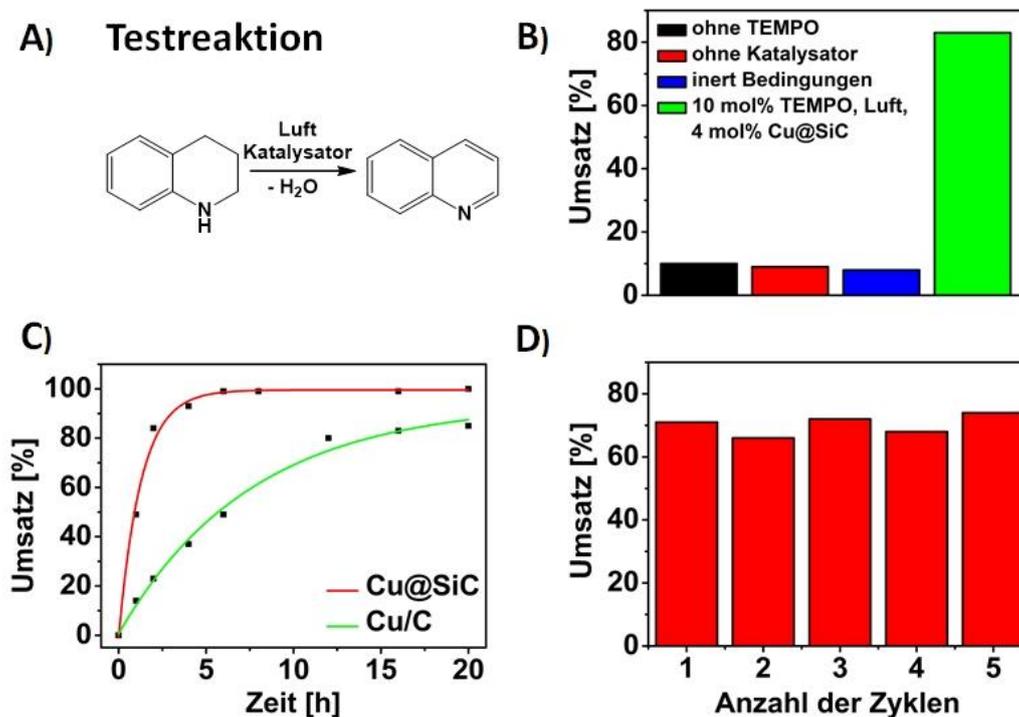


Abbildung 5-2: a) Testreaktion: Oxidative Dehydrierung von 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin, b) Screening der Oxidationsmittel und Katalysatoren [Bedingungen: 4 mol% Katalysator, 10 mol% TEMPO, 10 mol% NMI, 0.2 ml Acetonitril, 70°C , 2 h], c) Kinetische Studien des Cu@SiC (rot) und eines kommerziell erhältlichen Cu/C (grün) Katalysators, d) Wiederverwendbarkeitsstudien des Cu@SiC (1.5 h Reaktionszeit), TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy, NMI = N-Methylimidazol.

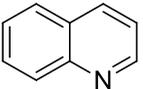
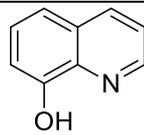
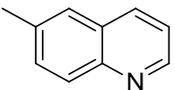
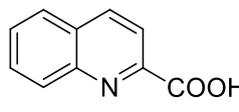
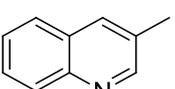
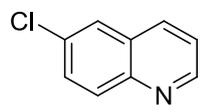
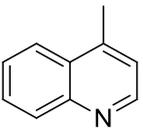
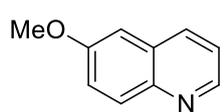
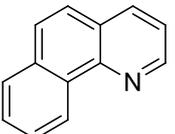
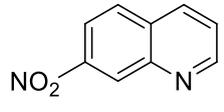
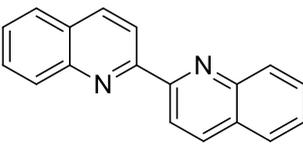
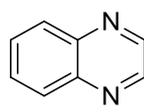
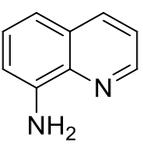
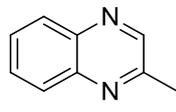
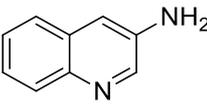
Für eine Porengrößenverteilung wurde durch Anwendung des NLDFT Modells am Adsorptionszweig der Isotherme eine hierarchische Porenverteilung (**Abbildung 5-1 D**) im Bereich von 1-20 nm mit 11 % Mikroporen und 89 %

Mesoporen mit einem Gesamtporenvolumen von 0.355 mLg^{-1} bestimmt. Um die Aktivität dieses neuen Katalysators in der selektiven oxidativen Dehydrierung von Heterozyklen bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar Luft zu untersuchen, wurde 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin als Modells substrat ausgewählt (**Abbildung 5-2 A**). Kontrollexperimente ohne Katalysator, TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) oder Luft zeigen in **Abbildung 5-2 B** fast keine Aktivität, womit ihre Notwendigkeit bestätigt ist. Die Zeit-Umsatz Kurve der Reaktion mit unserem neuen Cu@SiC Katalysator, im Vergleich mit dem kommerziell erhältlichen Cu/C Katalysator, wird in **Abbildung 5-2 C** gezeigt. Ein vollständiger Umsatz wurde beispielsweise mit dem Cu@SiC Katalysator bereits nach 5 Stunden Reaktionszeit erreicht, hingegen der Cu/C Katalysator erst nach 28 Stunden. Das bedeutet, dass unser neuer Katalysator sechs Mal aktiver ist und damit die Effizienz gegenüber kommerziellen Katalysatoren bei weitem übersteigt. In Wiederverwendbarkeitsstudien konnten wir nachweisen, dass unser Material in mehr als fünf aufeinanderfolgenden Katalysezyklen ohne nachweisbaren Verlust in der Aktivität wiederverwendet werden kann. (**Abbildung 5-2 D**)

Nachdem die optimierten Reaktionsbedingungen festgestellt wurden, konnte die Substratbreite für die katalytische oxidative Dehydrierung untersucht werden, um eine breite Anwendbarkeit des neuen Kupferkatalysators zu zeigen. Wie in **Tabelle 5-1** gezeigt wird, wurden verschiedene N-heterozyklische Komponenten unter diesen aeroben Bedingungen dehydriert. Substituenten an verschiedenen Positionen wurden toleriert und erfolgreich in annehmbaren Ausbeuten isoliert (50-99 %). Sterisch anspruchsvolle Substrate wie Methyl-Substituenten an sterisch gehinderten Position wie 3 und 4 wurden zu den entsprechenden Chinolinen in 50 % und 63 % Ausbeute (Einträge 2 und 3) umgesetzt. Im Vergleich dazu laufen Reaktionen bei Position 6 mit 89 % Ausbeute mit elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten wie Methyl oder Methoxy (Eintrag 12: 99 % Ausbeute) sehr gut.

Ein wiederverwendbarer Katalysator für die selektive, oxidative Dehydrierung von N-Heterozyklen

Tabelle 5-1: Oxidative Dehydrierung von Tetrahydrochinolinen und -quinoxalinen mit dem mesostrukturierten Cu@SiC Katalysator.

Eintrag	Produkt	Ausbeute [%]	Eintrag	Produkt	Ausbeute [%]
1		99	9[b]		99
2		89	10		91
3		50	11		75
4		63	12		99
5		80	13		93
6[a]		95	14		99
7[a]		93	15		70
8		93			

Reaktionsbedingungen: 4 mol% Cu@SiC Katalysator, 10 mol% TEMPO, 10 mol% NMI, 0.2 ml Acetonitril, 100 °C, 20 h, isolierte Ausbeute, [a] 48 h, [b] 5 mol% Katalysator.

Die dehydrierten Produkte des analogen Benzo[h]quinolins und Biquinolins konnten auch in guten Ausbeuten erhalten werden. Nur sperrigere Substrate wie Biquinolin erforderten eine längere Reaktionszeit von 48 h.

Eine Vielzahl funktioneller Gruppen wie $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-NO_2$ (Einträge 7-10 und 13) waren der gewünschten Dehydrierungsreaktion zu Chinolinen mit sehr hohen Umsätzen 91-99% ausgesetzt. In allen Fällen fanden keine Nebenreaktionen oder Oxidationen der funktionellen Gruppen, besonders der Amino- oder Hydroxylfunktionalitäten, statt. Außerdem konnten Halogenide, wie Chloride, ebenso toleriert werden und ergaben Umsätze von 75 %. (Eintrag 11). Als nächstes wurden auch Quinoxaline untersucht, die abhängig vom Substituenten hohe bis gute Ausbeuten lieferten (Einträge 14 und 15).

5.3. Zusammenfassung

Zusammenfassend können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden, wir haben einen neuen Kupferkatalysator für die selektive oxidative Dehydrierung von Tetrahydrochinolinen und -quinoxalinen entwickelt. Dieser mehrskalige, poröse Katalysator kann in einem „zwei Schritt Prozess“ durch einen Transmetallierungs- und Quervernetzungsprozess und die Pyrolyse bei 750 °C synthetisiert werden. Die 5 nm Kupferpartikel sind homogen verteilt und in der Siliziumcarbidmatrix fixiert. Dieser günstige, neue und wiederverwendbare Katalysator erlaubt unter milden Bedingungen hohe Aktivitäten in der oxidativen Dehydrierung. Die große Substratbreite weist eine hohe Toleranz oxidationssensitiver funktioneller Gruppen auf. Außerdem zeichnet sich der Katalysator durch eine lange Wiederverwendbarkeit aus und ist sechs Mal aktiver als ein kommerziell erhältlicher Katalysator.

5.4. Danksagung

RK dankt der Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft, DFG und SFB 840 B1. Die Autoren danken Florian Puchtler für die PXRD Analyse.

5.5. Literaturverweise

- [1] G. Brahmachari, "Chemistry and Pharmacology of Naturally Occurring Bioactive Compounds", Taylor&Francis Group **2013**.
- [2] D. Forberg, T. Schwob, M. Zaheer, M. Friedrich, N. Miyajima, R. Kempe, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 13201-13206.

- [3] a) R. H. Crabtree, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 134–138; b) U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schuth, *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 6608–6630; c) P. Makowski, A. Thomas, P. Kuhn, F. Goettmann, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 480–490.
- [4] Q. Cao, L. M. Dornan, L. Rogan, N. L. Hughes, M. J. Muldoon, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4524–4543.
- [5] a) S. E. Allen, R. R. Walvoord, R. Padilla-Salinas, M. C. Kozlowski, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6234–6458; b) B. Chen, L. Wang, S. Gao, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5851–5876; c) Z. Shi, C. Zhang, C. Tang, N. Jiao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3381–3430; d) S. D. McCann, S. S. Stahl, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1756–1766; e) Z. Shi, C. Zhang, C. Tang, N. Jiao, *Chem. Soc. rev.* **2012**, *41*, 3381–3430.
- [6] a) M. B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R. S. Varma, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3722–3811; b) M. Li, F. Xu, H. Li, Y. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3670–3693.
- [7] a) M.-H. So, Y. Liu, C.-M. Ho, C.-M. Che, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1551–1561; b) K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1479–1483; c) D. V. Jawale, E. Gravel, N. Shah, V. Dauvois, H. Li, I. N. N. Namboothiri, E. Doris, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7039–7042; d) S. Furukawa, A. Suga, T. Komatsu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3277–3280; e) D. Ge, L. Hu, J. Wang, X. Li, F. Qi, J. Lu, X. Cao, H. Gu, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2183–2186.
- [8] X. Cui, Y. Li, S. Bachmann, M. Scalone, A.-E. Surkus, K. Junge, C. Topf, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10652–10658.
- [9] A. V. Iosub, S. S. Stahl, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4404–4407.
- [10] a) S. Fehn, M. Zaheer, C. E. Denner, M. Friedrich, R. Kempe, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 9252–9256; b) G. Hahn, J.-K. Ewert, C. Denner, D. Tilgner, R. Kempe, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2461–2465; c) T. Schwob, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15175–15179; d) D. Forberg, J. Obenauf, M. Friedrich, S.-M. Huhne, W. Mader, G. Motz und R. Kempe, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4188–4192; e) M. Zaheer, G. Motz, R. Kempe, *J. Mater. Chem.* **2011**,

- 21, 18825; f) M. Zaheer, J. Hermannsdörfer, W. P. Kretschmer, G. Motz, R. Kempe, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 91–95.
- [11] G. Glatz, T. Schmalz, T. Kraus, F. Haarmann, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4231–4238.
- [12] a) N. D. Petkovich, A. Stein, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3721–3739; b) C. M. A. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3876–3893; c) B. Coasne, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4078–4094.

5.6. Zusätzliche Informationen

Generelle Anmerkungen

Die Synthese der Komponenten wurde unter Argon Atmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Die dafür verwendeten trockenen Lösungsmittel (THF, Toluol, Hexan) wurden getrocknet und über Natriumbenzophenon destilliert. Deuterierte Lösungsmittel, von Cambridge Isotope Laboratories, wurden vor Verwendung entgast, über Molekularsieb getrocknet und destilliert. Das StarPCS™ SMP-10 wurde von Starfire Systems, *n*-Dodecan und 1,2,3,4-Tetrahydroquinolin von abcr, *n*-Butyllithium, Chinolin und 6-Methylquinolin von Acros, CuBr₂ von Merck, 3-Aminochinolin von Sigma Aldrich, Quinoxalin und die anderen Chinolinderivate von Alfa Aesar erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die anderen verwendeten Tetrahydroquinoline oder Tetrahydroquinoxaline wurden durch Hydrierung mit Pd/C (von Merck) oder Ru/C (von abcr) erhalten. Das 3-Aminoquinoline wurde nach bekannter Literaturvorschrift ^[1,2] synthetisiert.

Die ¹H und ¹³C NMR Spektren des organischen Liganden und des Kupferkomplexes wurden an einem Varian INOVA 300 MHz Spektrometer bei Raumtemperatur gemessen. Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm relativ zum deuterierten Lösungsmittel (CDCl₃) angegeben. Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hz angegeben. Durch ATR-Infrarotspektroskopie mittels eines Spektrometers SPEKTRUM 100 FT-IR der Firma PERKIN ELMER wurden die IR Spektren des Grünkörpers und der Keramik gemessen. Der Messbereich liegt zwischen 4000 cm⁻¹ und 550 cm⁻¹. Die N₂ Sorptionsmessungen wurden mit einem Quantachrome Nova 2000e Gerät ausgeführt. 50-200 mg der Keramik wurden in einer Glasmesszelle

abgewogen und entgast (300°C, 10⁻⁴ bar, 2 Stunden). Die Isothermen wurden bei 77 K gemessen. Die Porenbreite und das durchschnittliche Porenvolumen wurden durch die nonlocal functional theory (NLDFT, slit pore) bestimmt. Die spezifischen Oberflächen wurden durch Verwendung der p/p₀ – Werte von 0.05 – 0.31 bestimmt (BET). Die TEM Abbildungen wurden mit einem Varian LEO 9220 (200 kV) Gerät aufgenommen. Die Proben wurden in Chloroform suspendiert und für 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde ein Tropfen der suspendierten Probe auf ein LC200-Cu Grid (Electron Microscopy Science) gegeben und getrocknet. Die REM Aufnahmen wurde mit einem Zeiss Feldemissionsmikroskop des Typs LEO 1530 GEMINI aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung lag zwischen 1 und 5 kv. Der verwendete Si-Wafer wurde mit Aceton in einem Ultraschallbad gereinigt und dann die gemörserten Keramiken gemessen. Um den Kontrast zu erhöhen wurden die Proben mit 1.3 nm Platin beschichtet. Die Keramiken wurden in einem Hochtemperaturofen der Marke Gero unter Stickstoffatmosphäre pyrolysiert. Die pyrolysierten Keramiken wurden mit einer Kugelmühle Pulverisette 0" (Frisch) bei hoher Amplitude für 20 Minuten gemahlen. Die Analyse der verwendeten Produkte und Edukte in der Katalyse wurden an einem Agilent 6850N mit einer OpVima Säule durchgeführt.

Synthese der organischen Komponente und des Komplexes

Die Synthese des Ap^{TMAH} Liganden^[3] und des Kupferkomplexes^[4] wurden nach bekannter Literaturvorschrift durchgeführt. Für die Synthese der Kupfer Keramik mit 6.8 wt% Kupfer (Si/Cu=20) wurden 323 mg PEOH (M_n = 10522 g mol⁻¹) in 12 ml Toluol bei 140 °C gelöst. Anschließend wurde 140 µl (mmol) SMP-10 (Startfire Systems) zugegeben ohne die Lösung zu rühren. Nach 1 Stunde wurden 35.2 mg Cu-Komplex und 3 wt% DCP, in 1 ml thf gelöst, zugegeben. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel entfernt und die Grünkörper wurden in einem Quarzschiff platziert und bei 750 °C pyrolysiert nach folgendem Programm:



Die Keramiken wurden mit einer Kugelmühle für 20 Minuten gemahlen. Die keramische Ausbeute beträgt ungefähr 37 %.

Katalytische Studien

Für die oxidativen Dehydrierungsreaktionen wurde ein Rundkolben mit 0.5 mmol Substrat, 0.2 ml Acetonitril, 10 mol% TEMPO (7.8 mg) und 10 mol% NMI gefüllt. Die Reaktion wird auf 70 °C oder 100 °C unter Reflux aufgeheizt. Nach einer bestimmten Reaktionszeit wird EtOAc und für GC-Messungen *n*-Dodecan als interner Standard zugegeben. Nach Abtrennung des Katalysators wurde die Lösung mittels GC analysiert oder getrocknet und die isolierten Produkte 1-15 mit NMR vermessen. Für Wiederverwendbarkeitsstudien wurde der Katalysator durch Zentrifugation bei 2000 rpm abgetrennt und dreimal mit Aceton gewaschen und unter den selben Bedingungen wiederverwendet.

Literaturverweise

- [1] M.W. Moon, J. K. Morris, R. F. Heier, C. G. Chidester: W. E. Hoffmann, M. F. Piercey, J. S. Althaus, P. F. VonVoigtlander, D. L. Evans, L. M. Figur, R. A. Lahtis, *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 1076-1092.
- [2] Malcolm W. Moon' and Richard S. P. Hsi, *J. Label. Compd. Rad.* **1992**, 31, 933-943.
- [3] S. Deeken, S. Proch, E. Casini, H. F. Braun, C. Mechtler, C. Marschner, G. Motz, R. Kempe, *Inorg. Chem* **2006**, 45, 1871-1879.
- [4] G. Glatz : From Aminopyridinato Complexes via Metal Containing SiCN Precursor Ceramics to Heterogeneous Recyclable Oxidation Catalysts, Diss., Universität Bayreuth 2009.

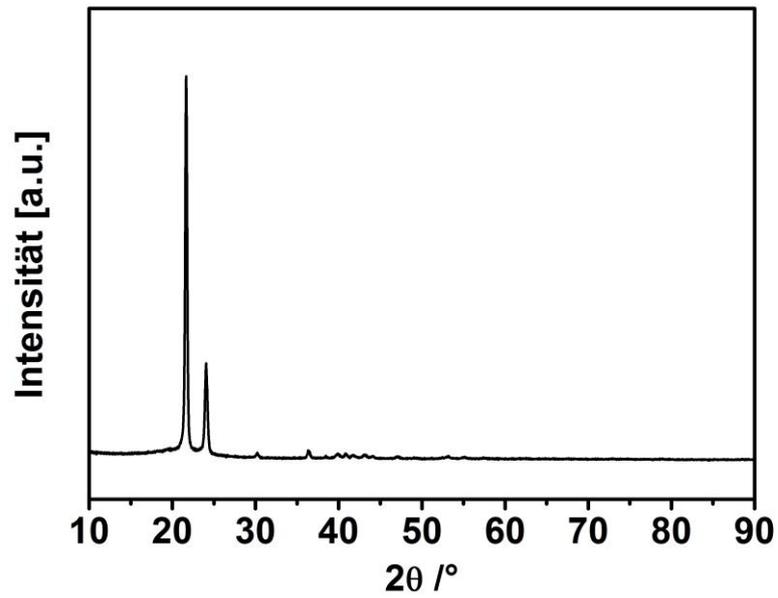
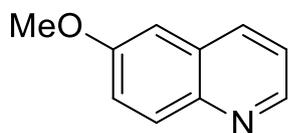


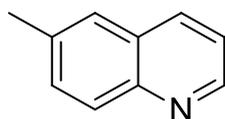
Abbildung S 5-1: Reflexionsmuster des hydroxylfunktionalisierten Polyethylen ($M_n=10522 \text{ g mol}^{-1}$) mit den Braggswinkeln von $2\theta = 21.5^\circ$ und 23.8° .

Chinolin (1)



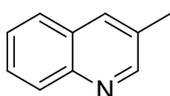
^1H NMR (300MHz, C_6D_6) = 8.87 (s, 1H), 8.08 (t, 2H, $J_1=8.1$ Hz, $J_2=7.8$ Hz), 7.75 (d, 1H, $J=7.8$ Hz), 7.67 (t, 1H, $J_1=7.2$ Hz $J_2=8.1$ Hz), 7.48 (t, 1H, $J_1=7.2$ Hz, $J_2=7.5$ Hz), 7.32(q,1H, $J_1=3.9$ Hz, $J_2=8.1$ Hz) ppm. ^{13}C NMR (MHz, C_6D_6) $\delta=150.2$, 148.1, 135.8, 129.3, 129.2, 128.1, 127.6, 126.3, 120.9 ppm.

6-Methylquinolin (2)



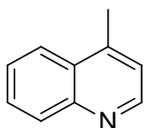
^1H NMR (300MHz, C_6D_6) = 8.80 (s, 1H), 7.98 (d, 2H, $J=8.7$ Hz), 7.49 (s, 2H), 7.28 (d, 1H, $J=4.2$ Hz), 2.47 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (MHz, C_6D_6) $\delta=149.3$, 146.6, 136.2, 135.2, 131.6, 128.8, 128.1, 126.4, 120.9, 21.4 ppm.

3-Methylquinolin (3)



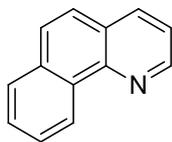
^1H NMR (300MHz, C_6D_6) = 8.54 (s, 1H), 7.89 (d, 1H, $J=8.7$ Hz), 7.58 (s, 1H), 7.43 (dd, 2H, $J_1=8.1$ Hz, $J_2=10.2$ Hz), 2.22 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (MHz, C_6D_6) $\delta=152.0$, 146.2, 134.2, 130.1, 128.8, 128.0, 127.7, 126.8, 126.1, 18.3 ppm.

4-Methylquinolin (4)



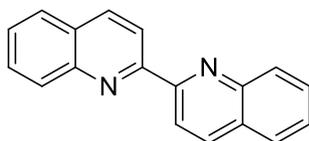
^1H NMR (300MHz, C_6D_6) = 8.51 (d, 1H, $J=4.5$ Hz), 7.90 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 7.62 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 7.43 (t, 1H, $J_1=7.8$ Hz, $J_2=7.5$ Hz),), 7.26 (t, 1H, $J_1=7.8$ Hz, $J_2=7.2$ Hz), 6.88 (d, 1H, $J=4.2$ Hz), 2.35 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (MHz, C_6D_6) $\delta=149.7$, 147.5, 143.8, 129.5, 128.6, 127.8, 125.8, 123.4, 121.4, 18.1 ppm.

Benzo[h]quinolin (5)



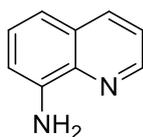
^1H NMR (300MHz, C_6D_6) = 9.21 (d, 1H, $J=7.8$ Hz), 8.90 (d, 1H, $J=4.5$ Hz), 8.05 (d, 1H, $J=8.1$ Hz), 7.80 (d, 1H, $J=7.8$ Hz), 7.63 (m, 4H), 7.40 (q, 1H, $J_1=4.5$ Hz, $J_2=3.6$ Hz) ppm. ^{13}C NMR (MHz, C_6D_6) δ = 148.8, 146.6, 135.8, 133.6, 131.5, 128.2, 127.8, 127.1, 126.4, 125.3, 124.4, 121.8 ppm.

Biquinolin (6)



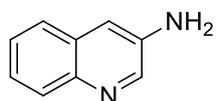
^1H NMR (300MHz, C_6D_6) = 8.86 (d, 2H, $J=8.7$ Hz), 8.32 (d, 2H, $J=8.7$ Hz), 8.23 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.88 (d, 2H, $J=8.1$ Hz), 7.76 (t, 2H, $J_1=7.2$ Hz, $J_2=7.5$ Hz), 7.58 (t, 2H, $J_1=7.2$ Hz, $J_2=7.8$ Hz) ppm. ^{13}C NMR (MHz, C_6D_6) δ = 156.1, 147.8, 136.7, 1, 29.9, 129.5, 128.4, 127.6, 126.9, 119.3, 109.9 ppm.

8-Aminoquinolin (7)



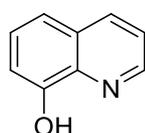
^1H NMR (300MHz, C_6D_6) = 8.77 (d, 1H, $J=3.9$ Hz), 8.07 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 7.39-7.31 (m, 2H), 7.15 (d, 1H, $J=8.1$ Hz), 6.94 (d, 1H, $J=7.5$ Hz), 5.03 (bs, 2H) ppm. ^{13}C NMR (MHz, C_6D_6) δ = 147.4, 143.9, 138.3, 136.0, 128.8, 127.4, 121.3, 116.0, 110.1 ppm.

3-Aminoquinolin (8)



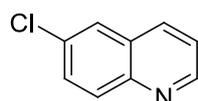
¹H NMR (300MHz, C₆D₆) = 8.50 (s, 1H), 7.96 (d, 1H, J=9.0 Hz), 7.57 (d, 1H, J=9.3 Hz), 7.43 (t, 2H, J₁=3.9 Hz, J₂=3.9 Hz), 7.22 (s, 1H), 3.99 (s, 2H) ppm. ¹³C NMR (MHz, C₆D₆) δ= 143.1, 139.8, 129.2, 128.0, 127.0, 125.9, 125.6, 115.0 ppm.

8-Hydroxyquinolin (9)



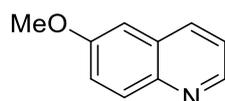
¹H NMR (300MHz, C₆D₆) = 8.79 (d, 1H, J=4.2 Hz), 8.44 (bs, 1H), 8.15 (d, 1H, J=8.4 Hz), 7.49-7.41 (m, 2H), 7.33 (d, 1H, J=8.4 Hz), 7.20 (d, 1H, J=7.5 Hz) ppm. ¹³C NMR (MHz, C₆D₆) δ= 152.2, 147.9, 138.3, 136.1, 128.5, 127.7, 1, 21.8, 117.8, 110.1, 109.9 ppm.

6-Chloroquinolin (11)



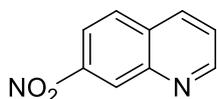
¹H NMR (300MHz, C₆D₆) = 8.80 (d, 1H, J=4.2 Hz), 8.05 (t, 2H, J₁=6.6 Hz, J₂=8.4 Hz), 7.79 (d, 1H, J=2.4 Hz), 7.64 (dd, 1H, J₁=2.1 Hz, J₂=9.3 Hz), 7.41 (q, 1H, J=4.5 Hz) ppm. ¹³C NMR (MHz, C₆D₆) δ= 150.1, 146.1, 134.7, 131.8, 130.6, 130.0, 128.4, 125.9, 121.4, 109.5 ppm.

6-Methoxyquinolin (12)



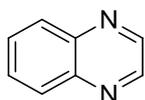
¹H NMR (300MHz, C₆D₆) = 8.75 (bs, 1H), 8.00 (d, 2H, J₁=7.2 Hz), 7.33 (s, 2H), 7.03 (s, 1H), 3.88 (s, 3H) ppm. ¹³C NMR (MHz, C₆D₆) δ= 157.6, 134.6, 130.7, 122.1, 105.0, 55.4 ppm.

7-Nitroquinolin (13)



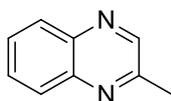
¹H NMR (300MHz, C₆D₆) = 9.03 (bs, 1H), 8.89 (s, 1H), 8.23 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.92 (d, 1H, J=9.0 Hz), 7.55 (d, 1H, J=6.9 Hz) ppm. ¹³C NMR (MHz, C₆D₆) δ= 152.5, 147.8, 146.9, 135.7, 131.2, 129.4, 125.5, 123.8, 119.8, 109.8 ppm.

Quinoxalin (14)



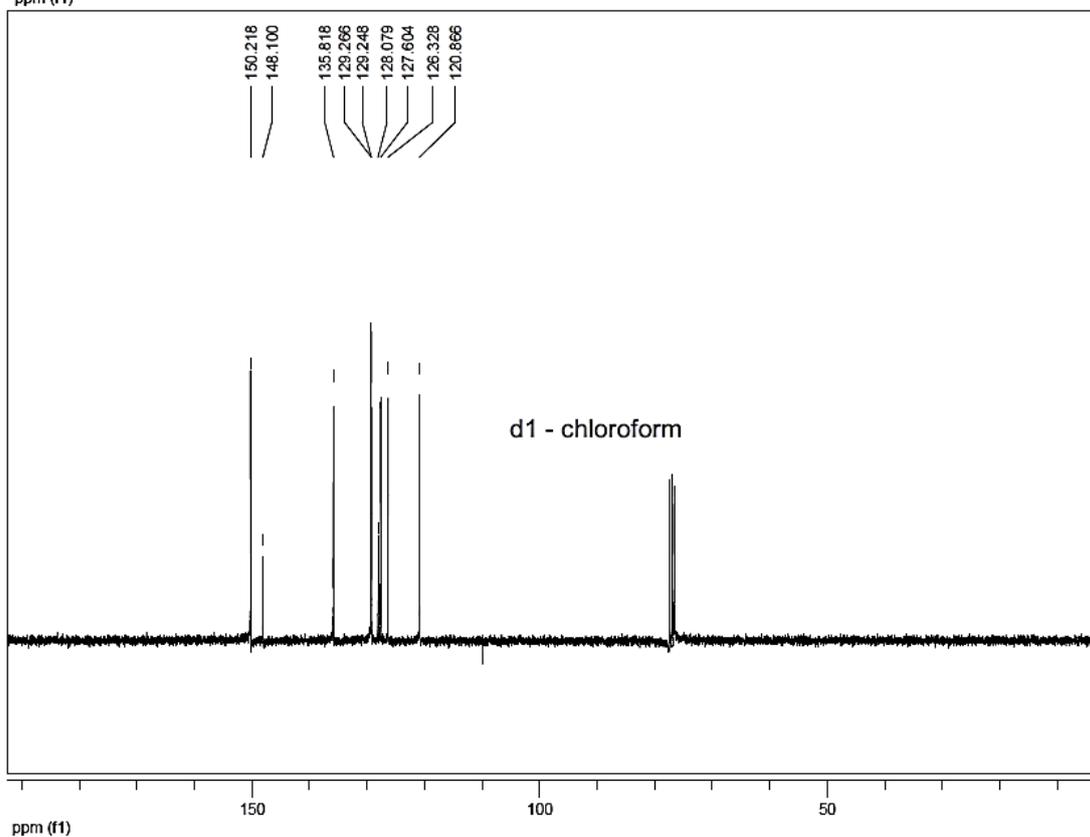
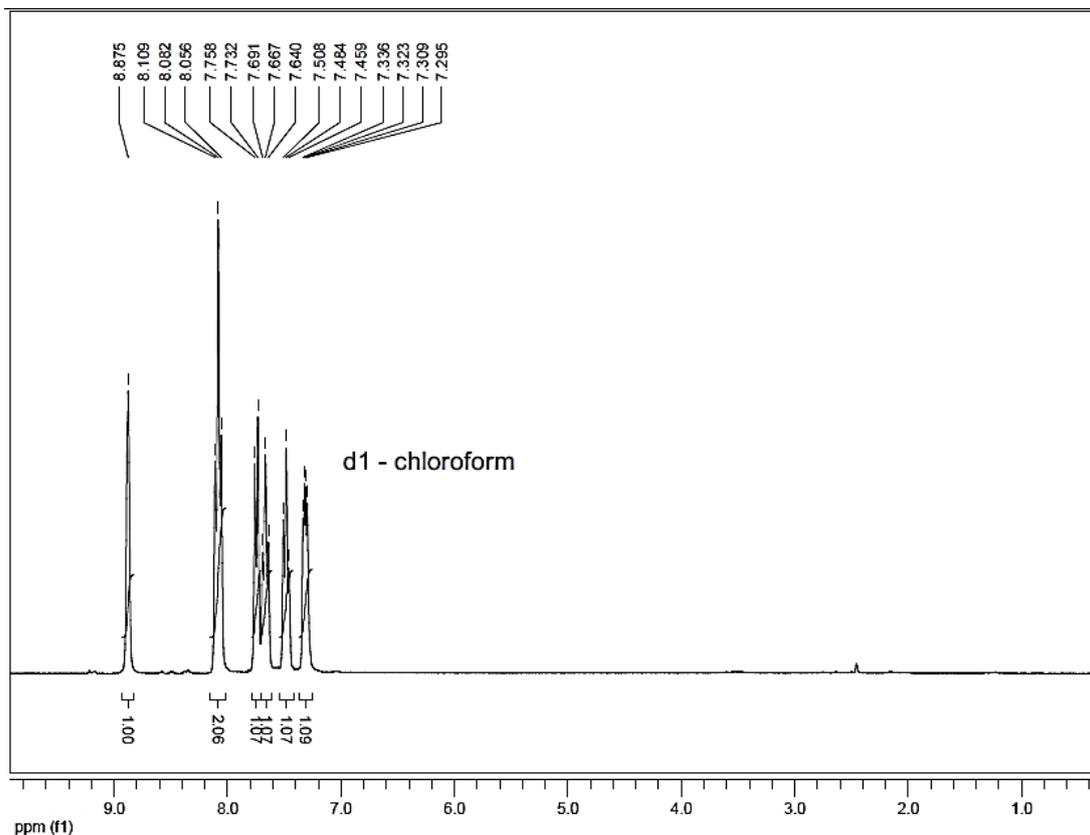
¹H NMR (300MHz, C₆D₆) = 8.85 (s, 2H), 8.13-8.10 (m, 2H), 7.80-7.76 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (MHz, C₆D₆) δ= 144.5, 142.6, 129.6, 129.1 ppm.

2-Methylquinoxalin (15)



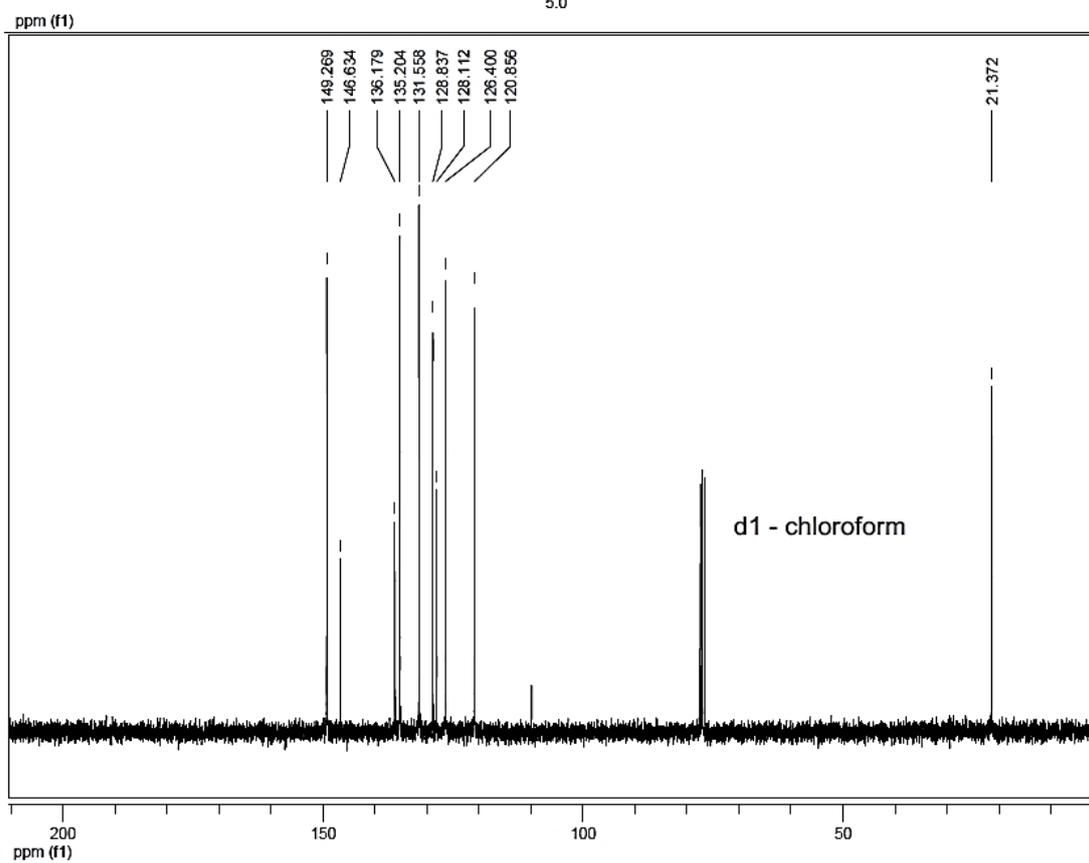
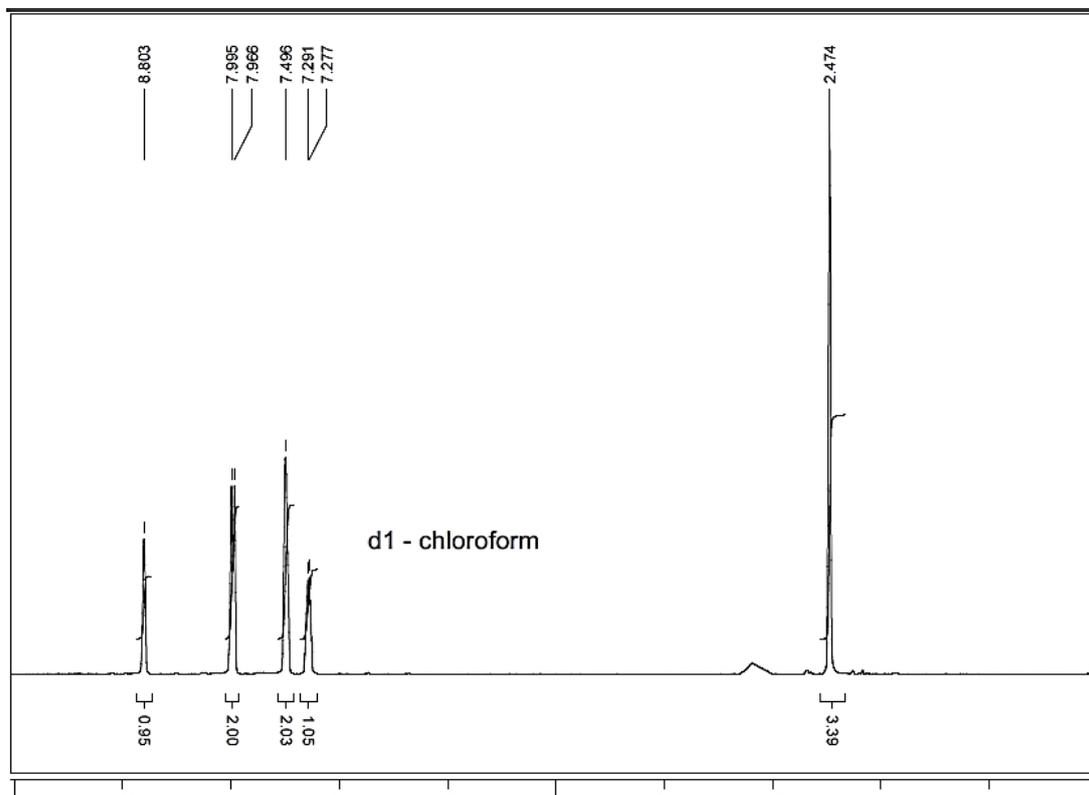
¹H NMR (300MHz, C₆D₆) = 8.66 (d, 1H, J=5.4 Hz), 8.00-7.94 (m, 2H), 7.64 (d, 2H, J=6.3 Hz), 2.70 (s, 3H) ppm. ¹³C NMR (MHz, C₆D₆) δ=153.6, 145.9, 141.9, 140.8, 129.8, 129.0, 128.7, 128.5, 22.4 ppm.

1:



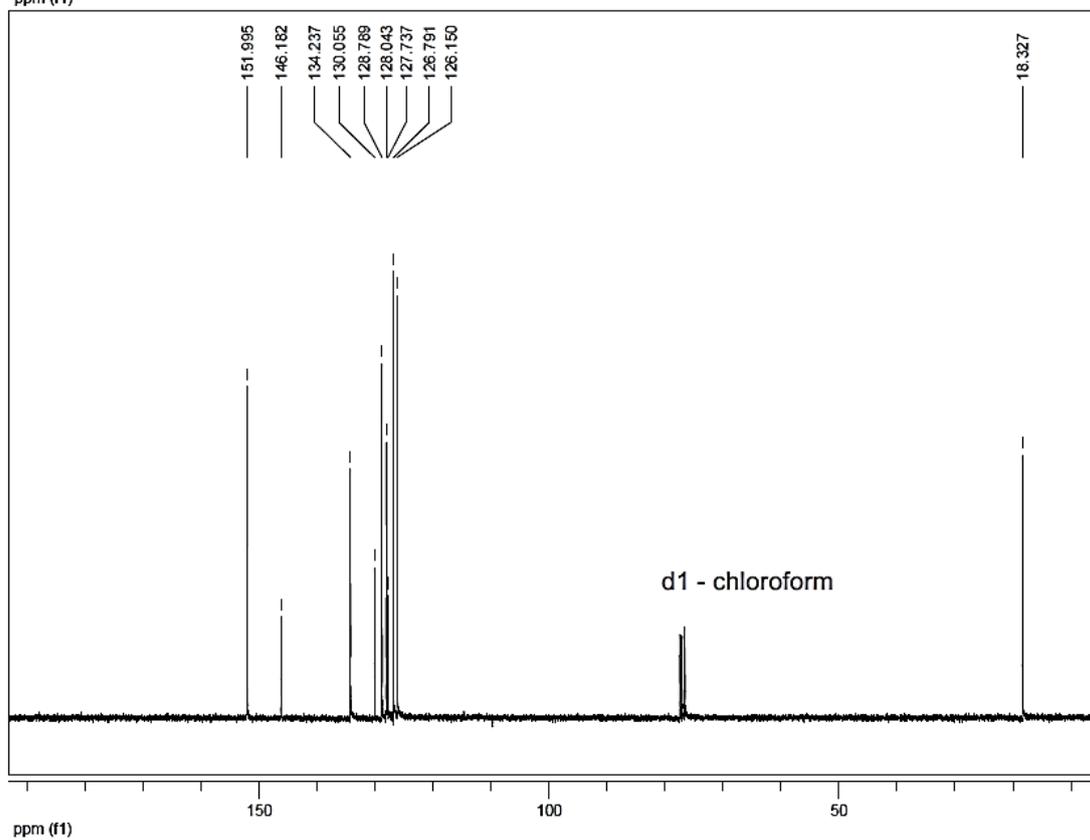
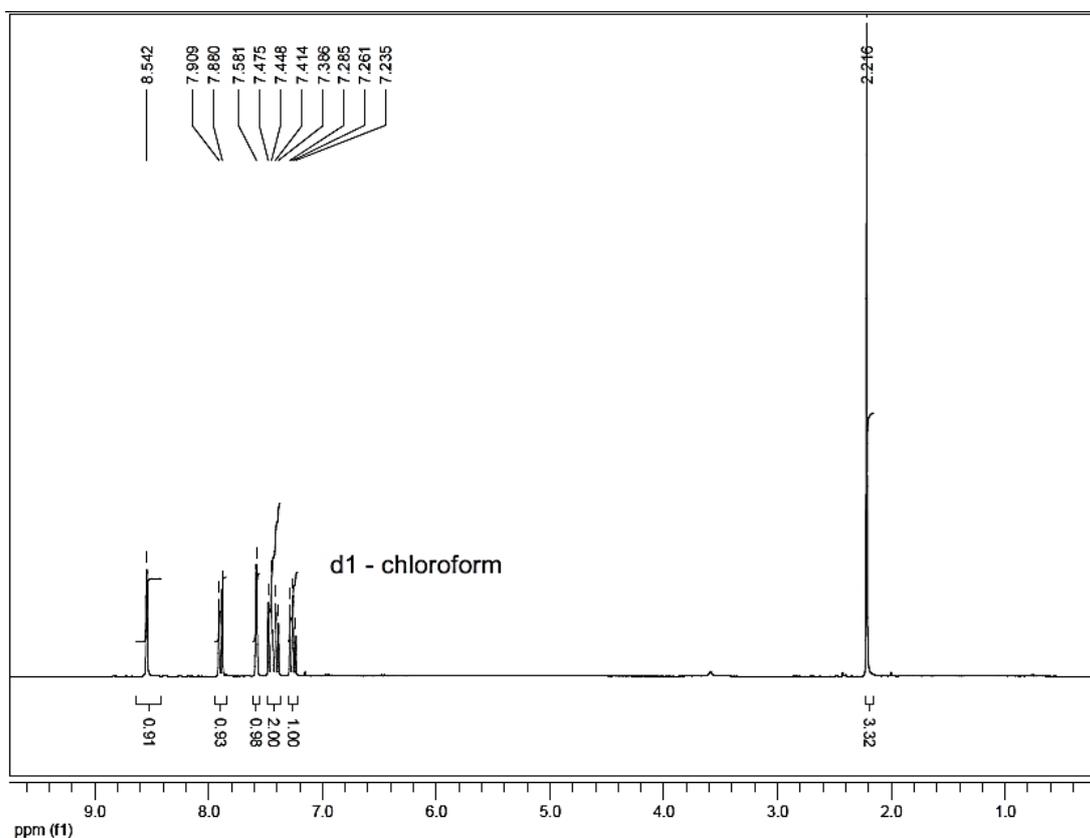
Ein wiederverwendbarer Katalysator für die selektive, oxidative Dehydrierung von N-Heterozyklen

2:



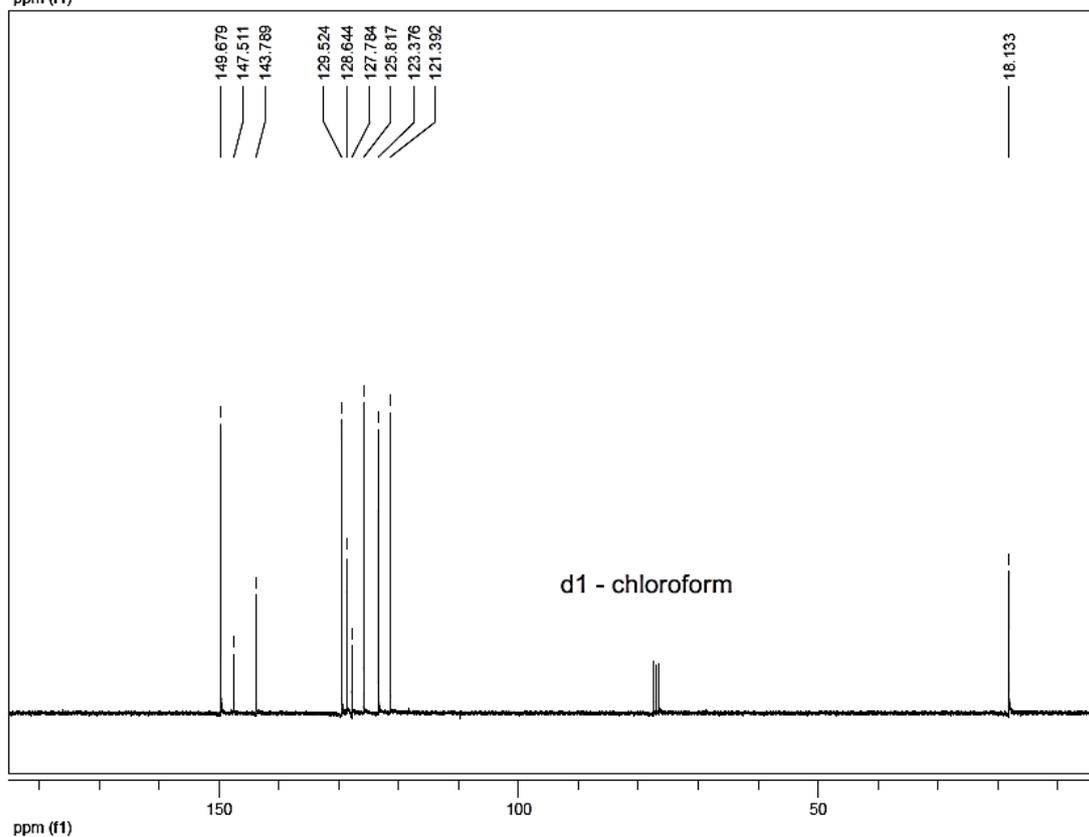
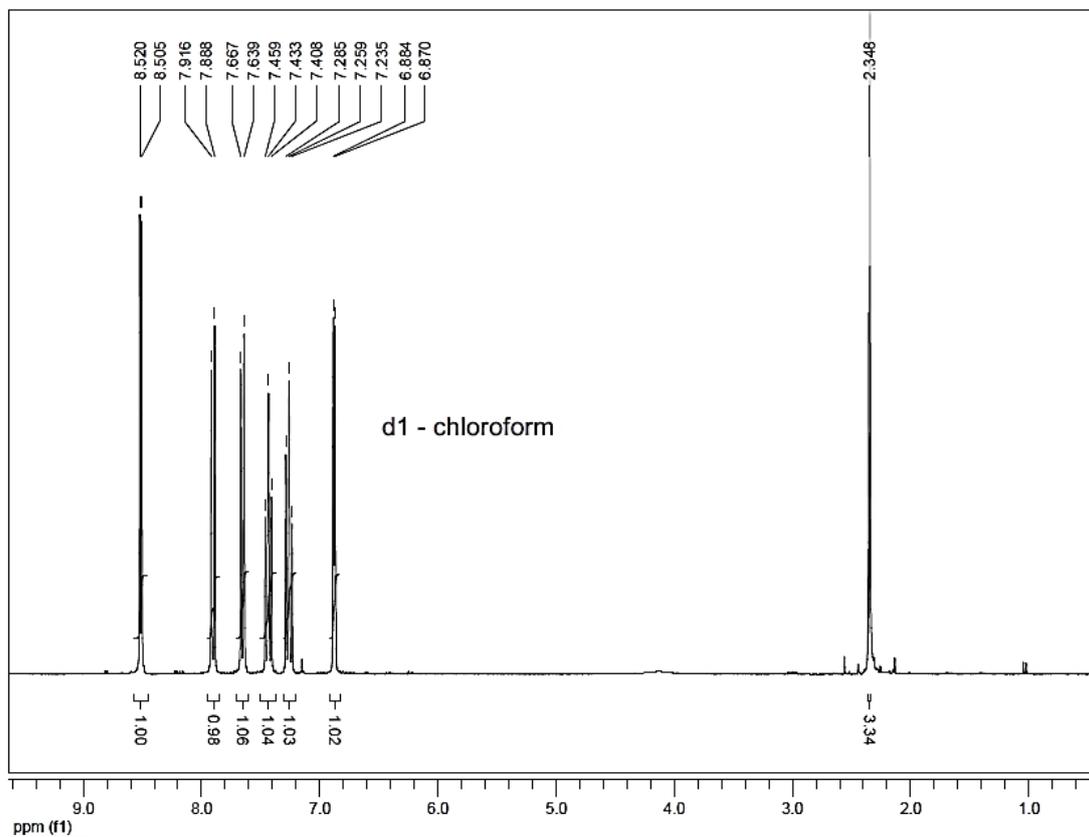
Ein wiederverwendbarer Katalysator für die selektive, oxidative Dehydrierung von N-Heterozyklen

3:

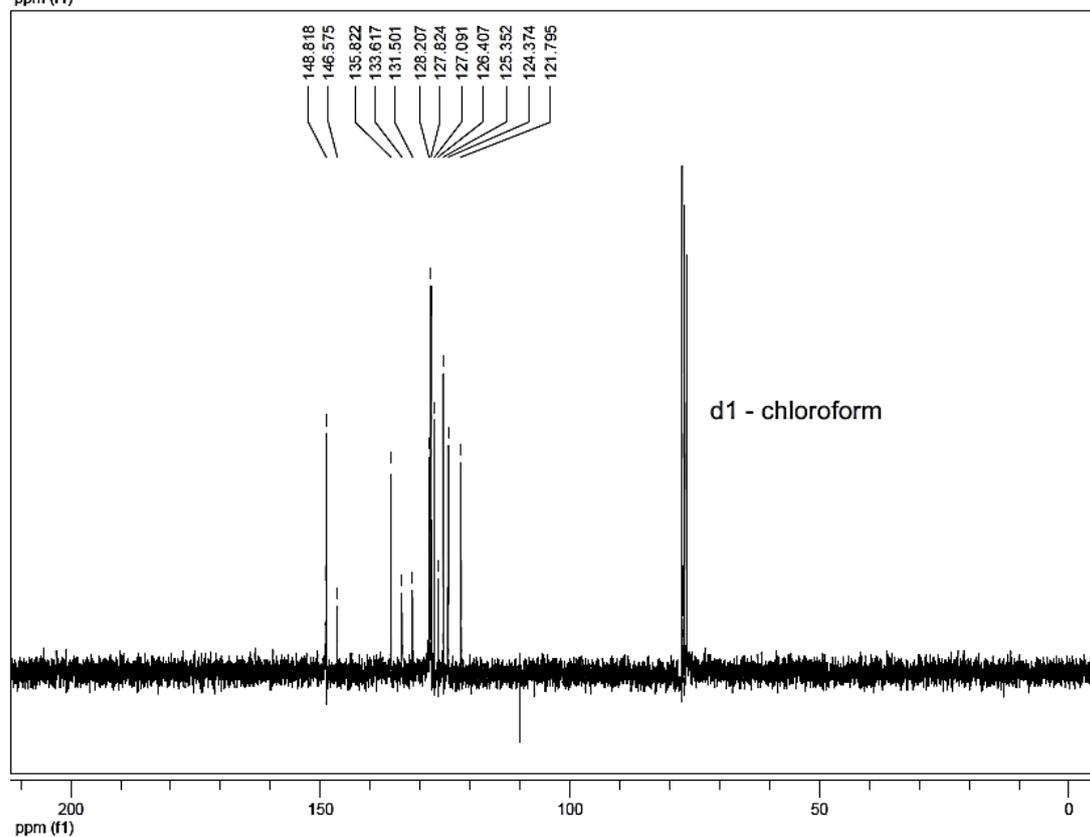
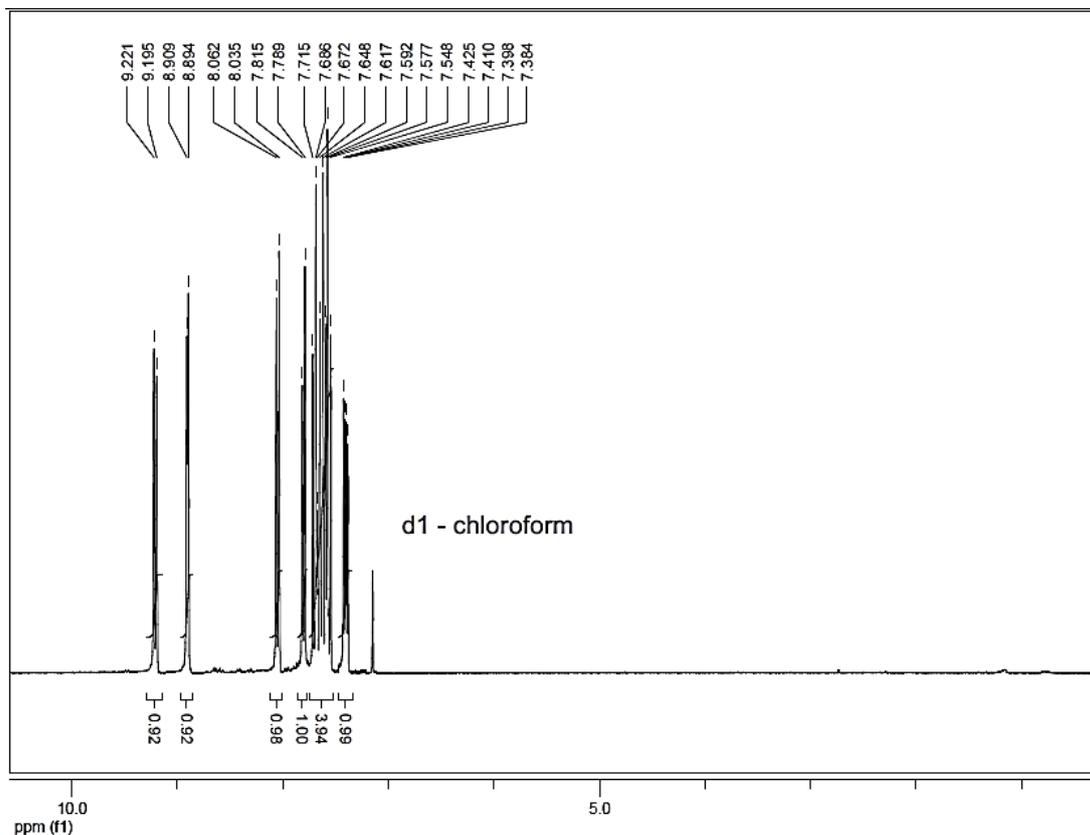


Ein wiederverwendbarer Katalysator für die selektive, oxidative Dehydrierung von N-Heterozyklen

4:

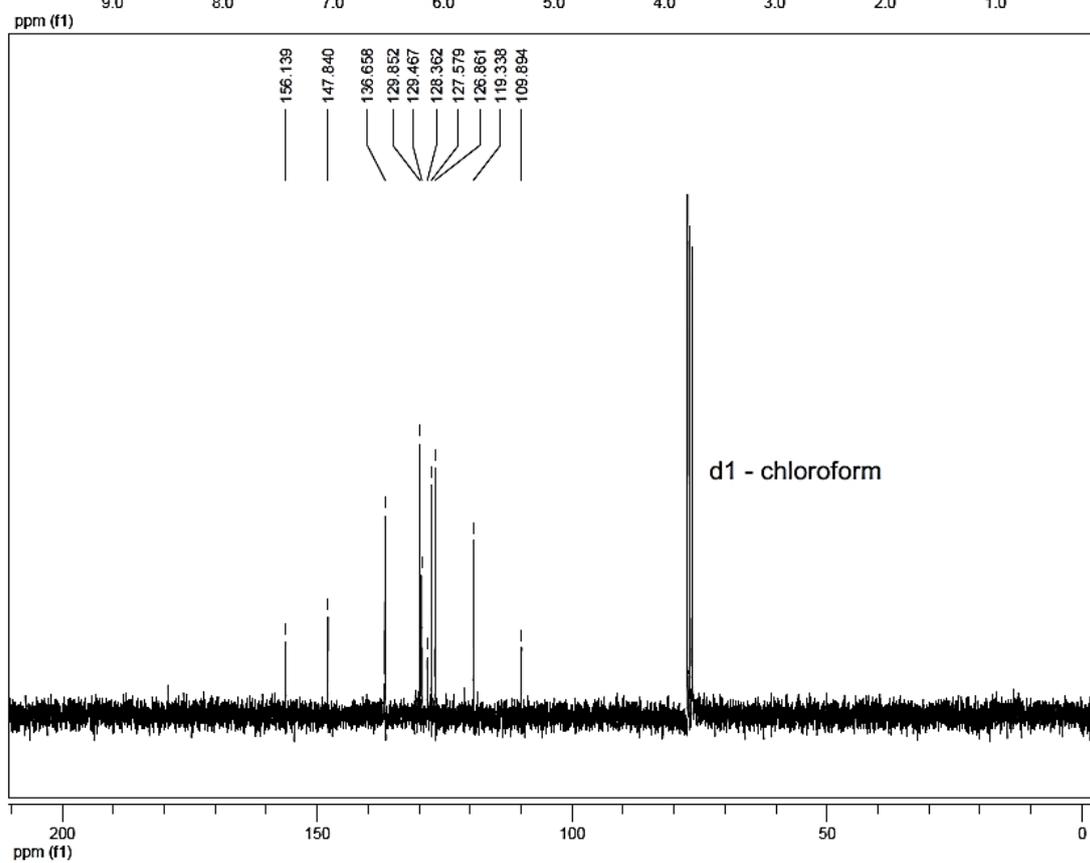
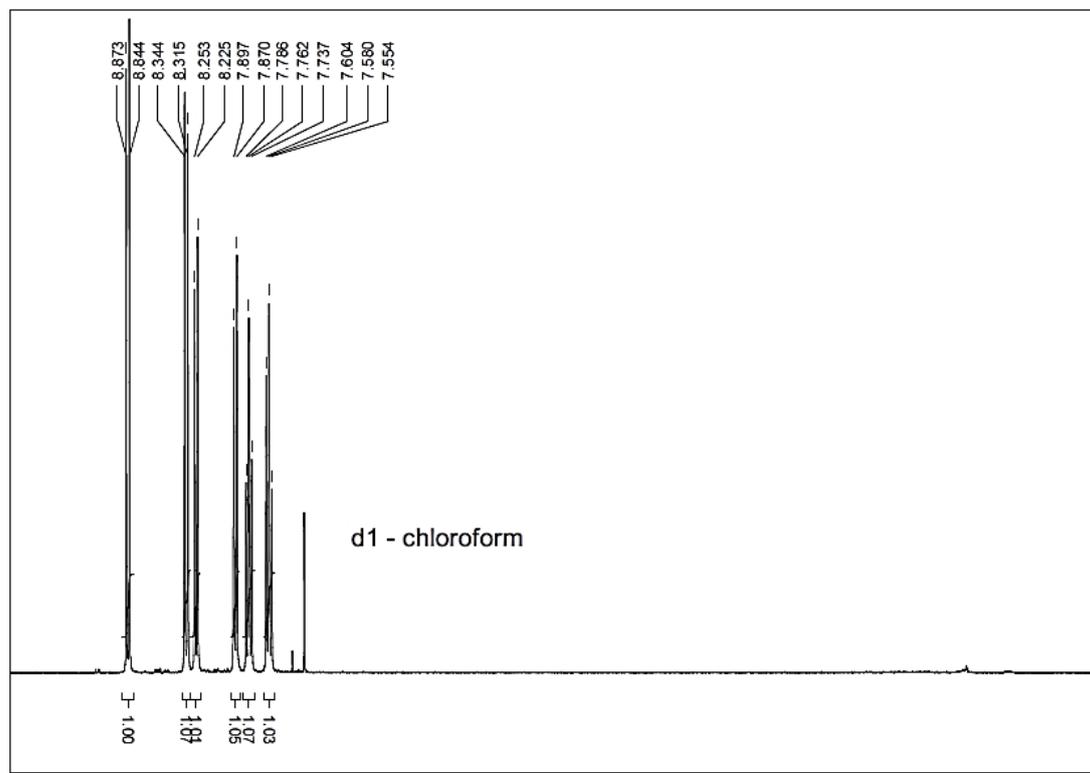


5:

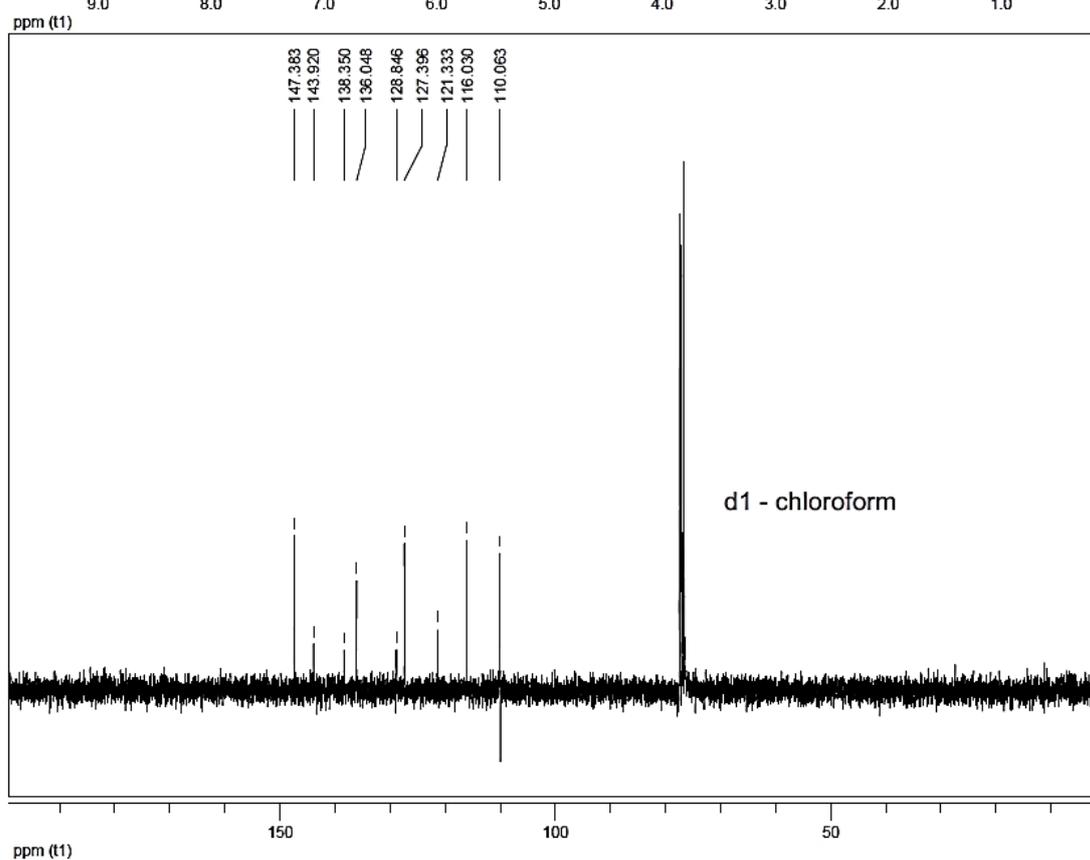
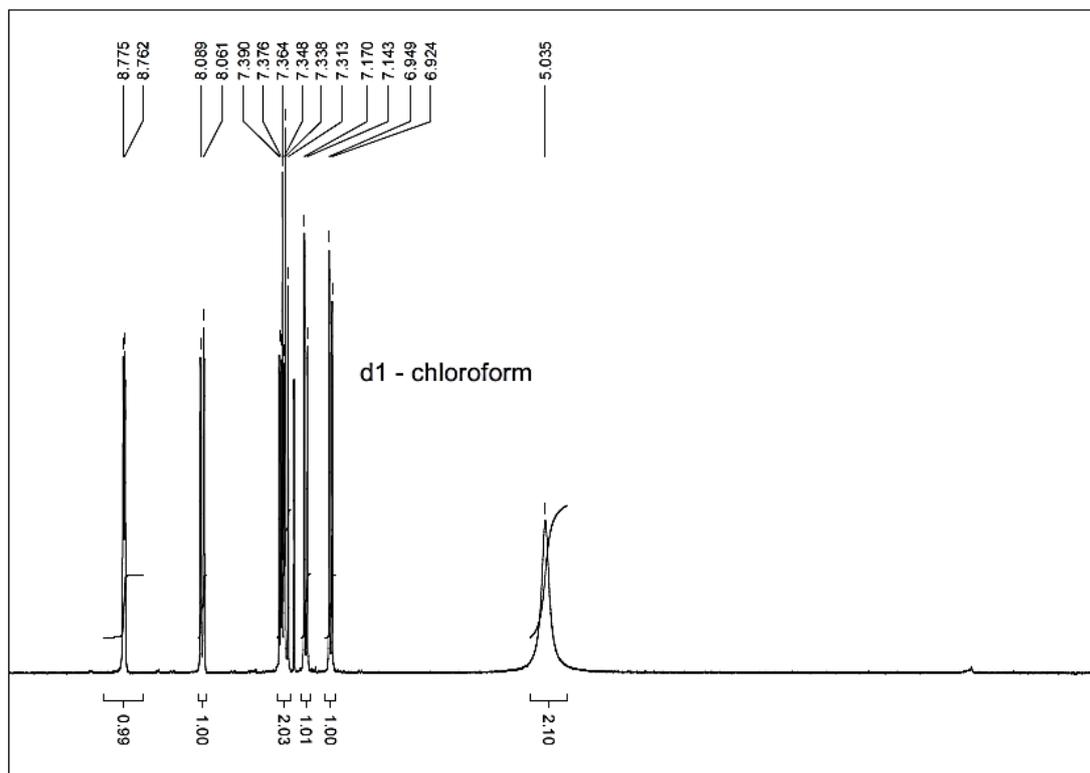


Ein wiederverwendbarer Katalysator für die selektive, oxidative Dehydrierung von N-Heterozyklen

6:

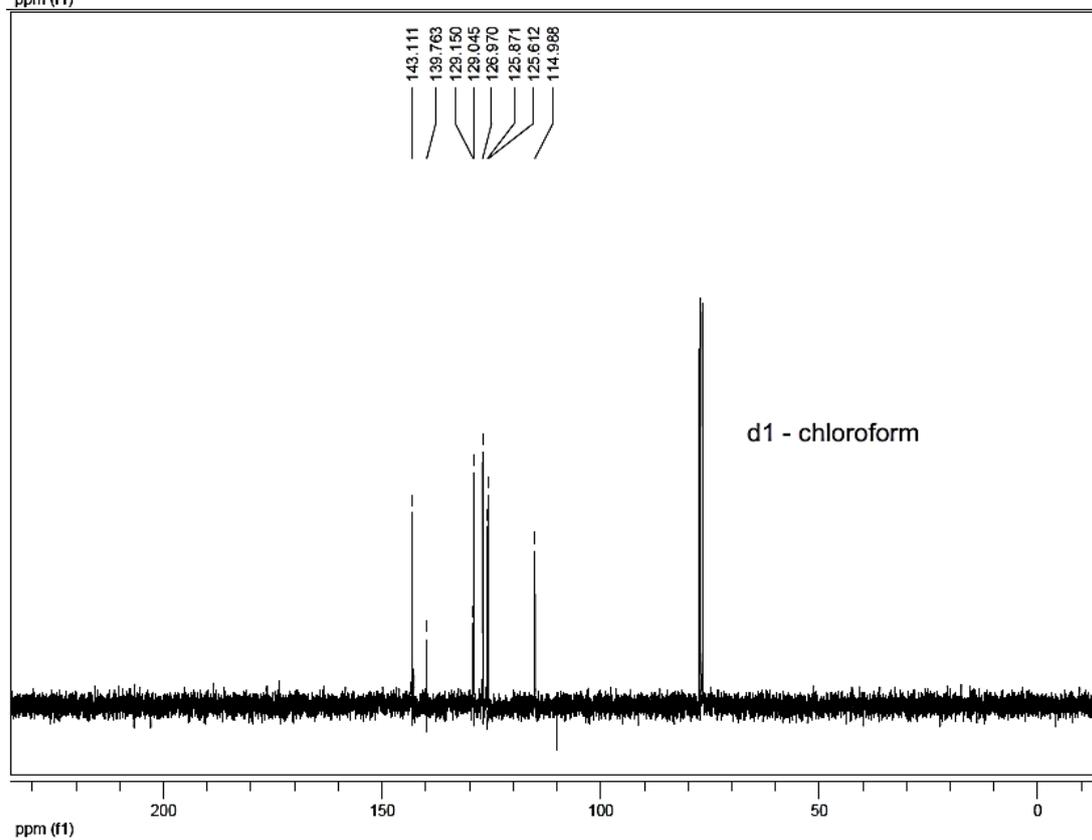
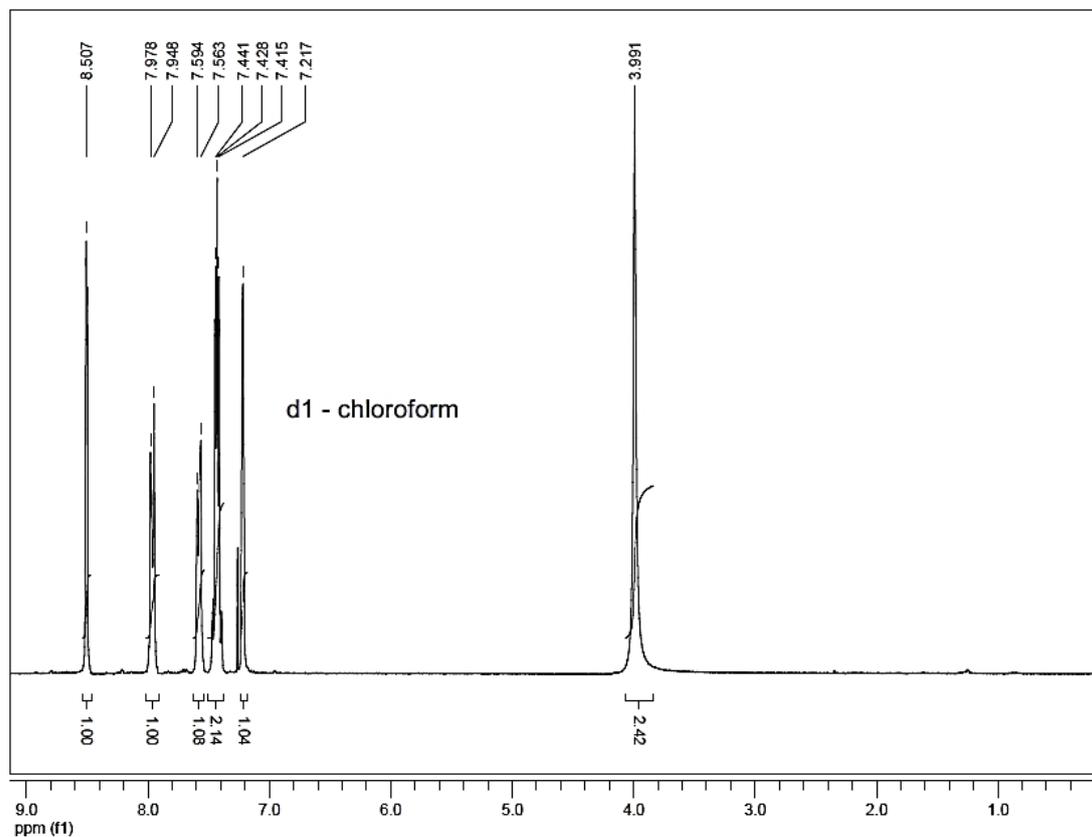


7:

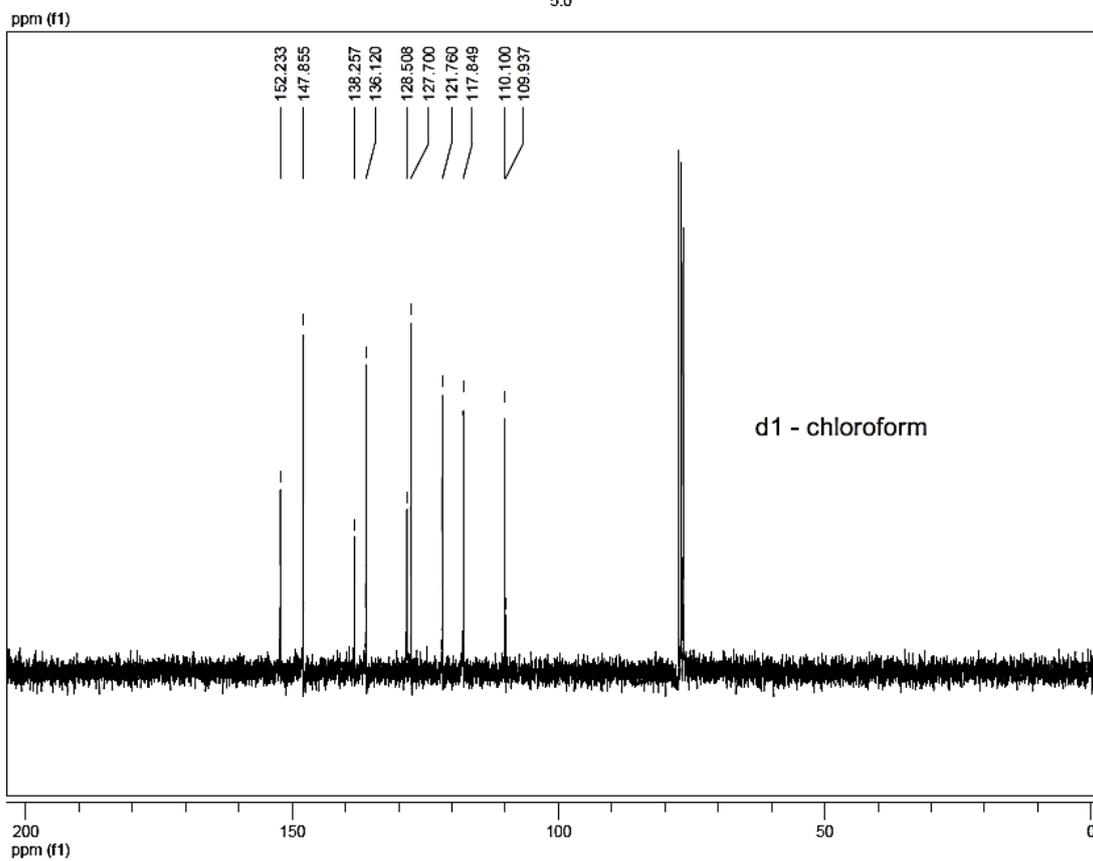
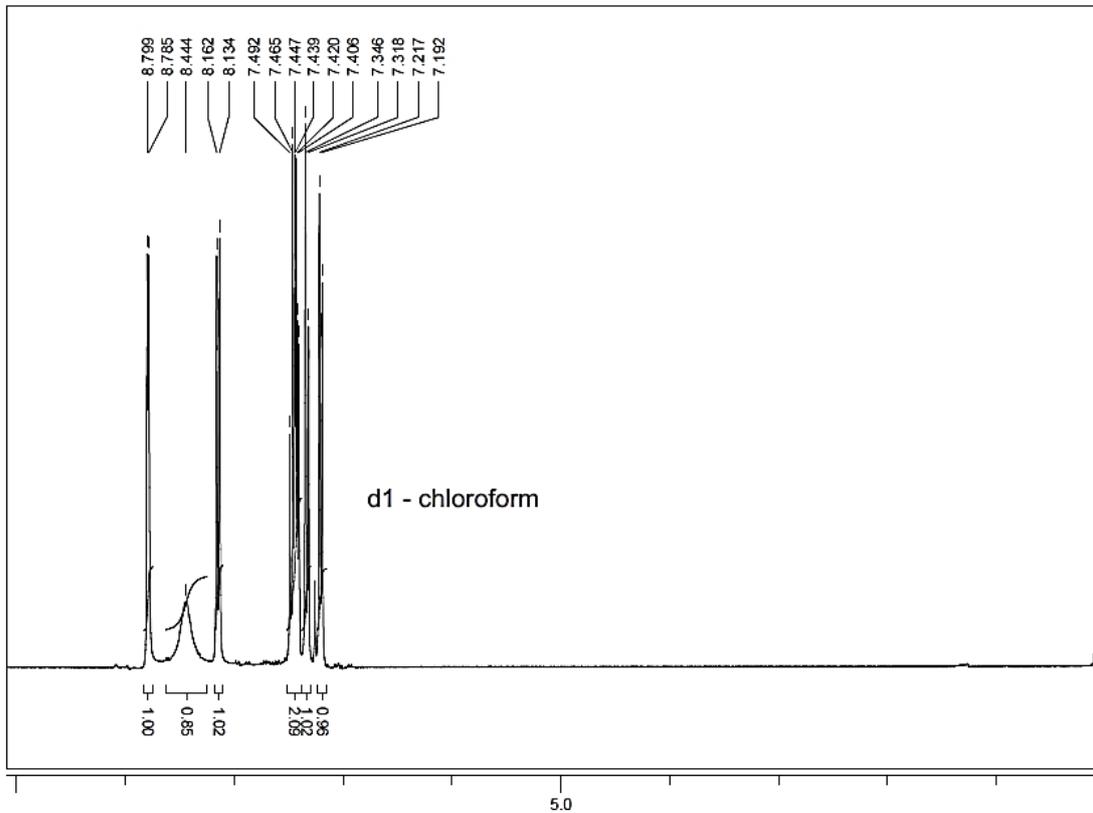


Ein wiederverwendbarer Katalysator für die selektive, oxidative Dehydrierung von N-Heterozyklen

8:

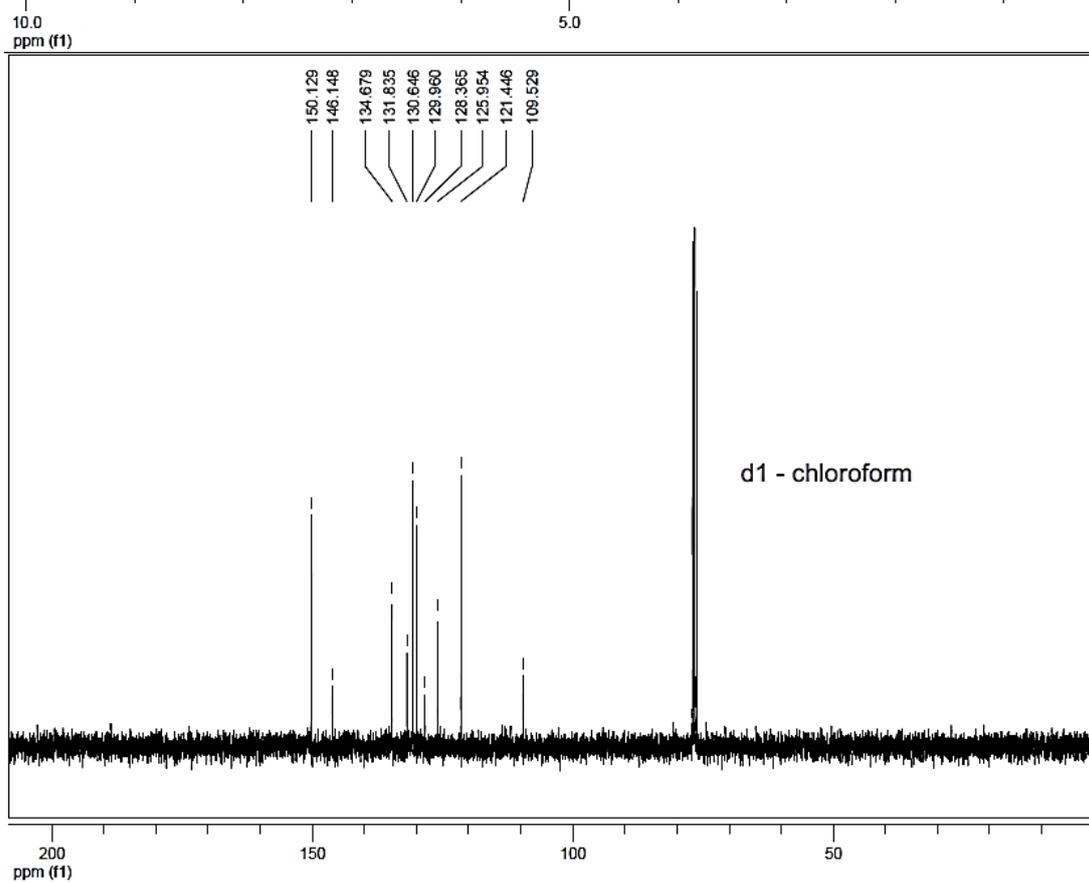
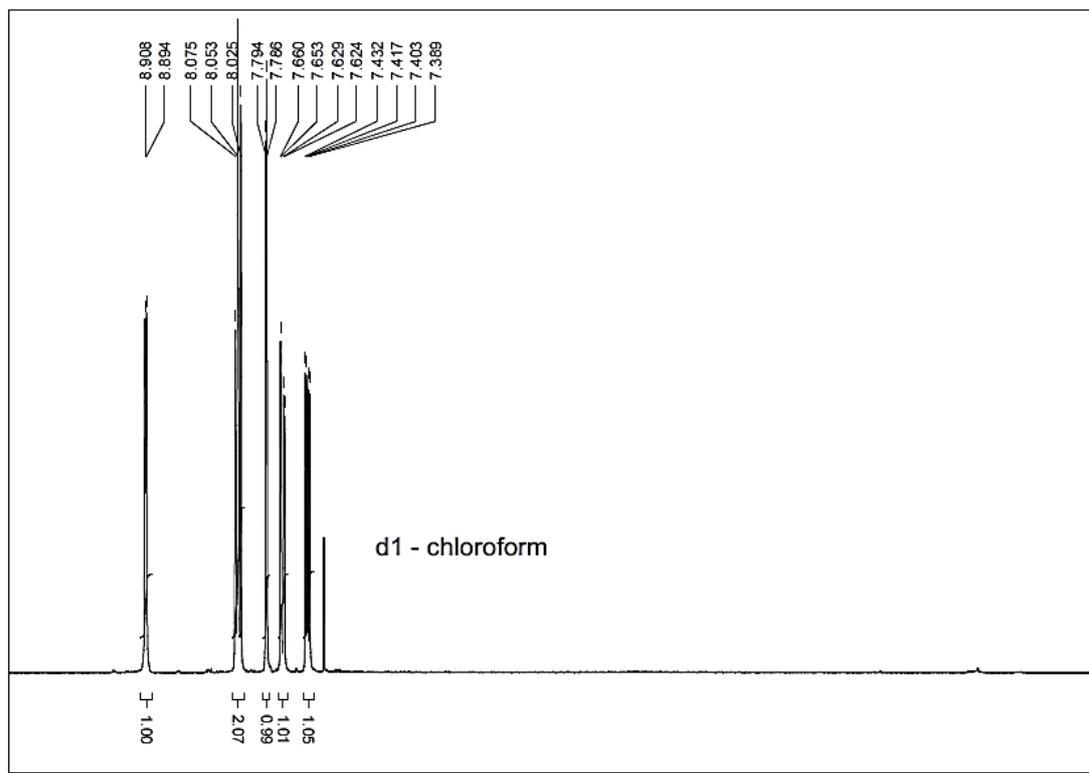


9:

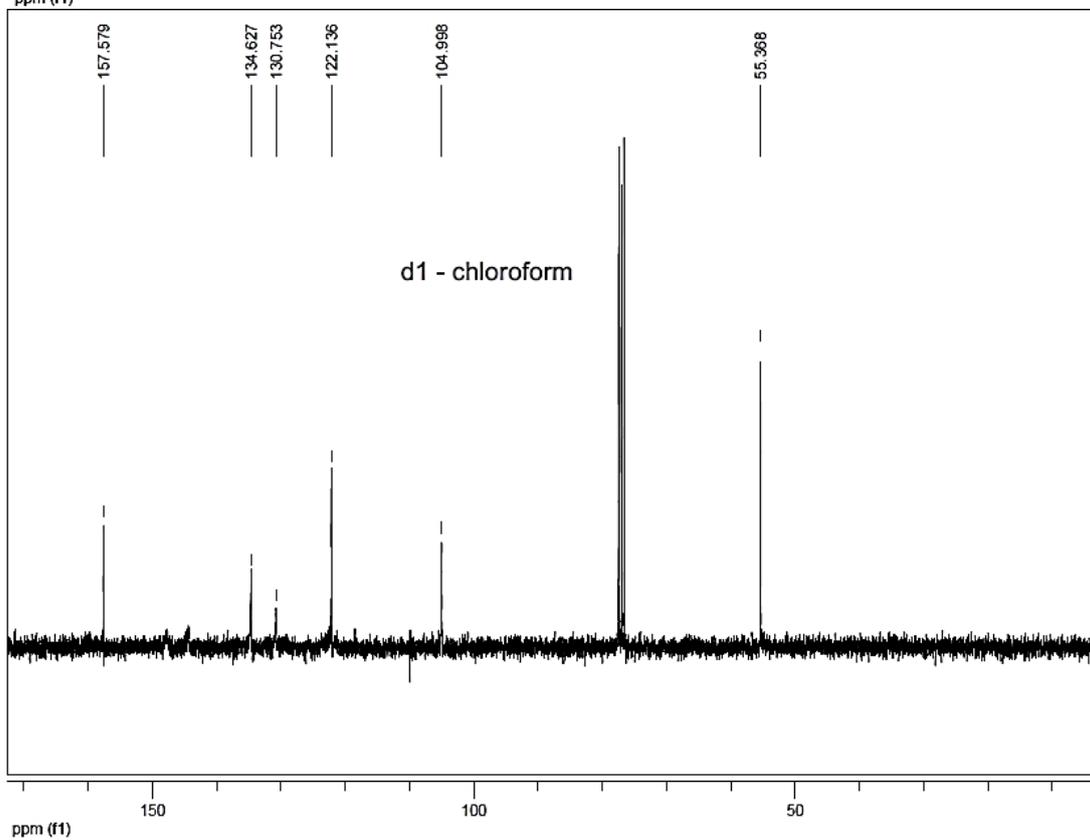
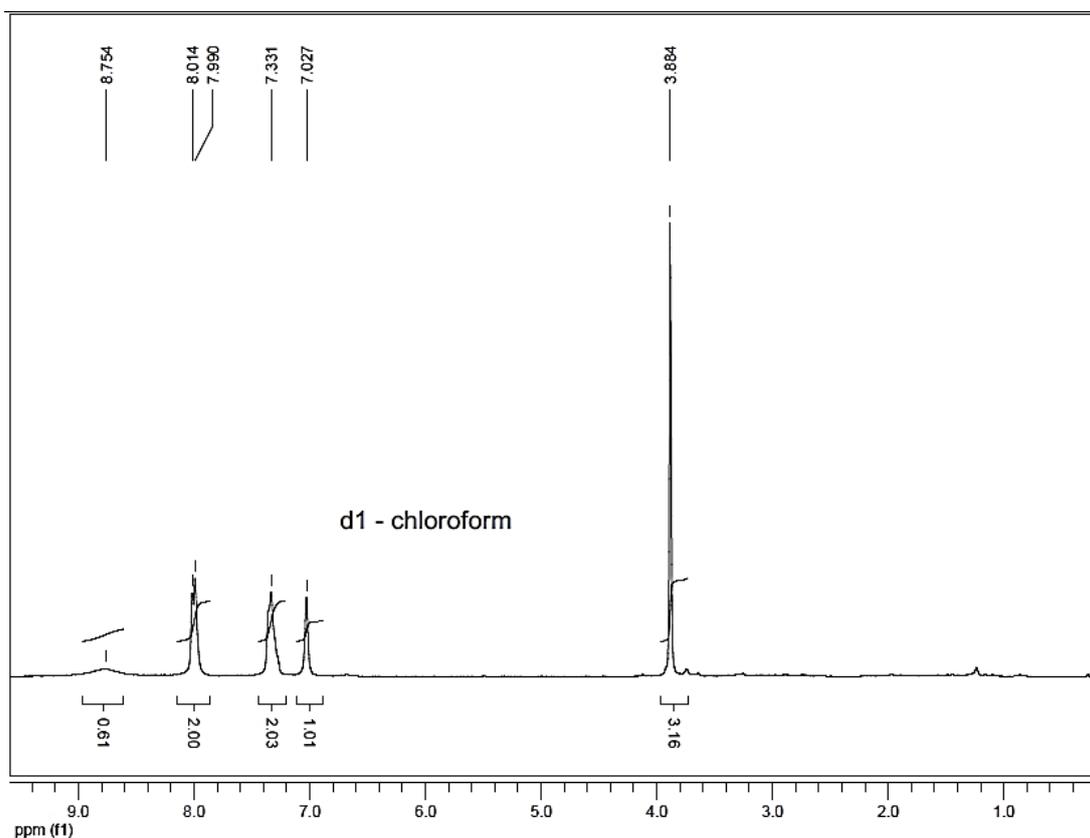


Ein wiederverwendbarer Katalysator für die selektive, oxidative Dehydrierung von N-Heterozyklen

11:

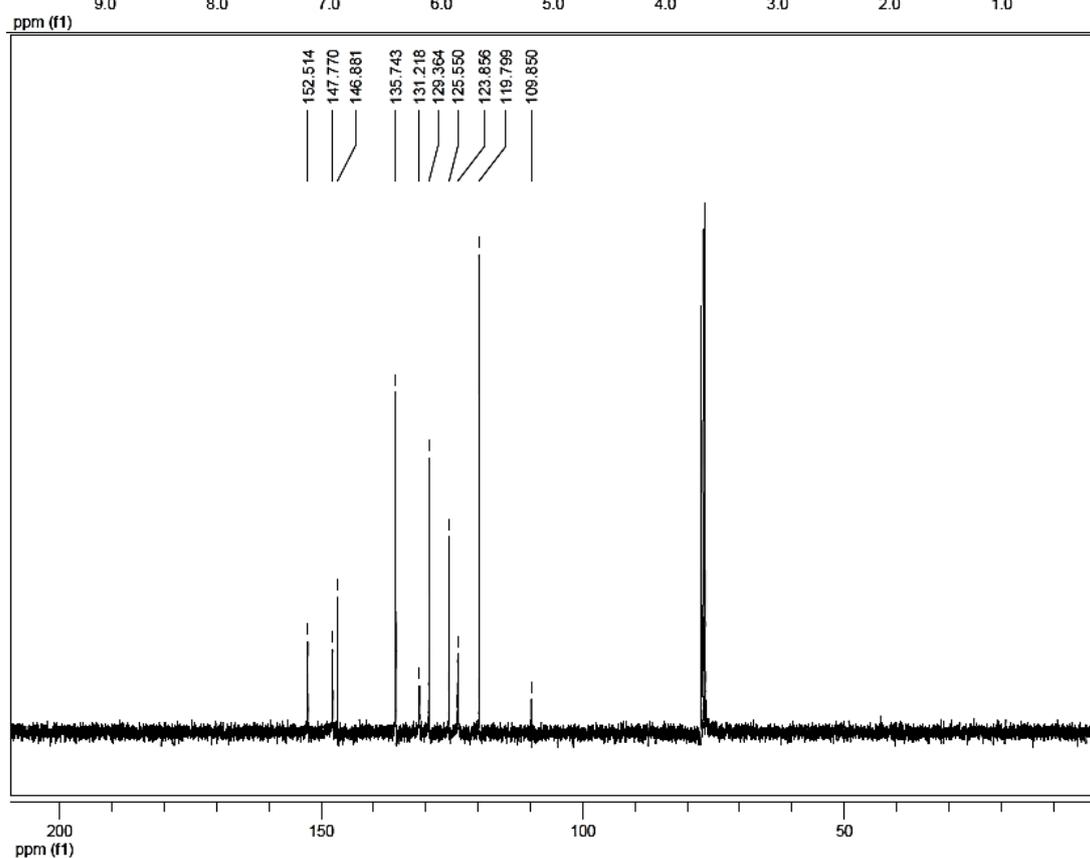
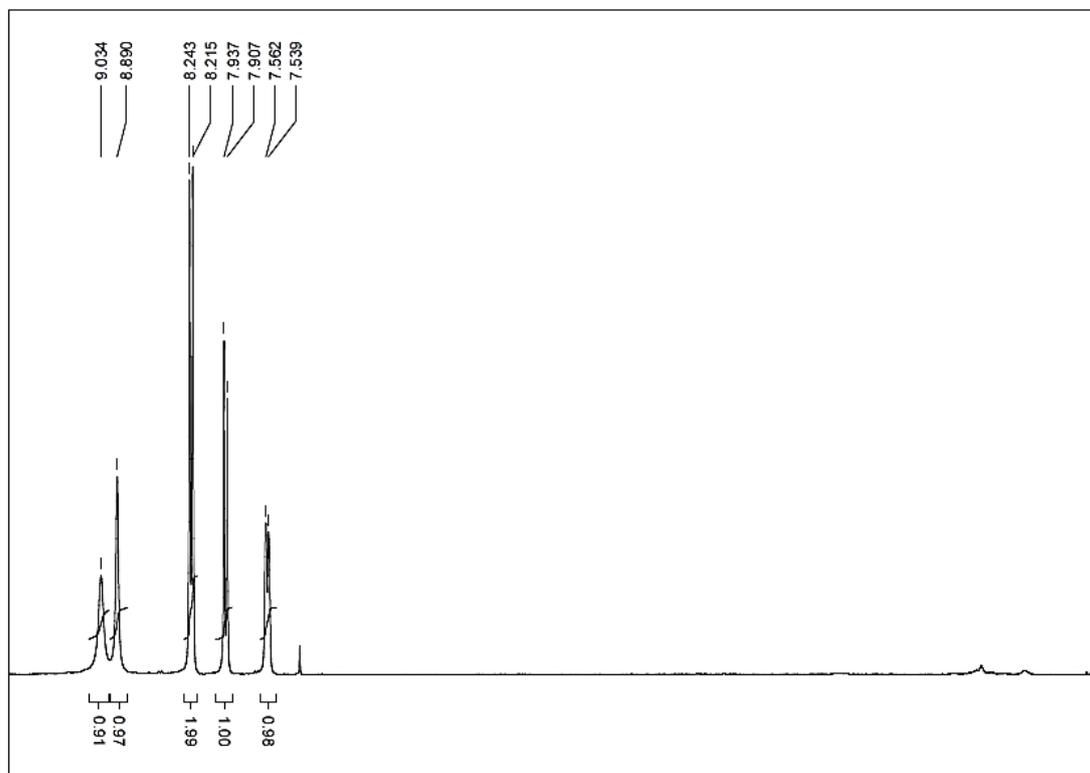


12:

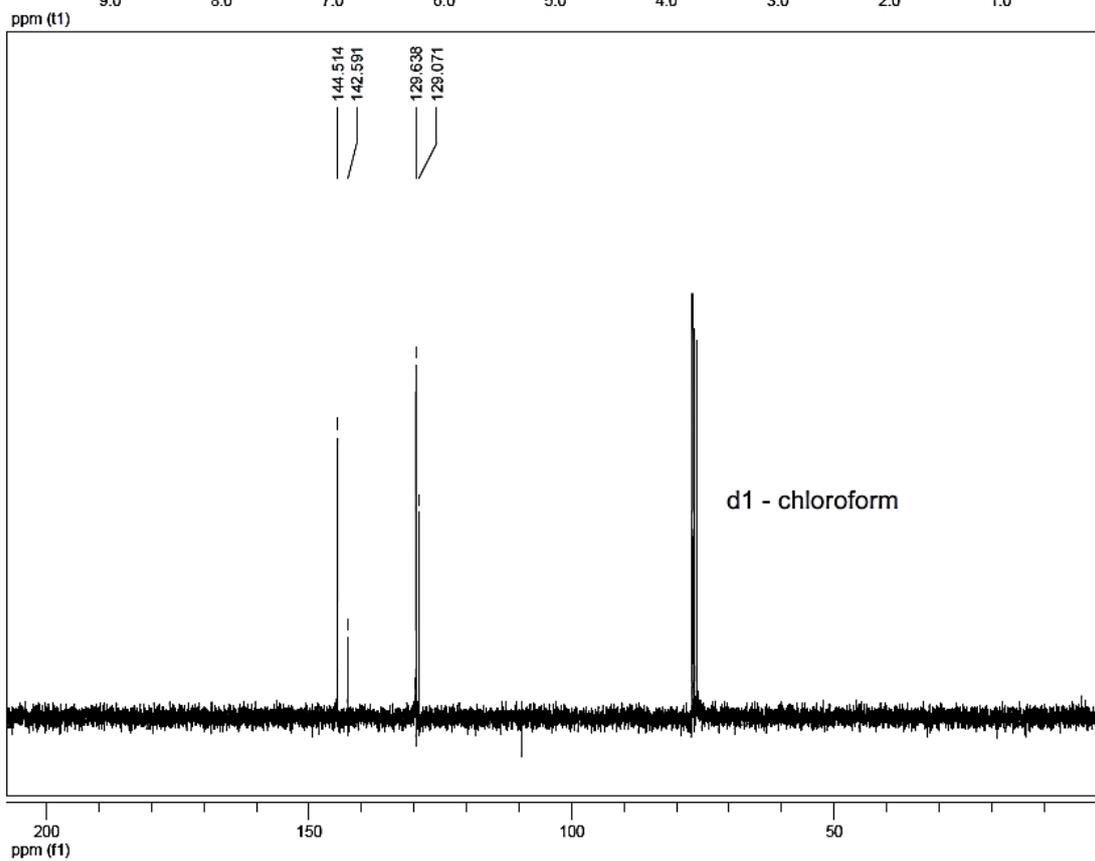
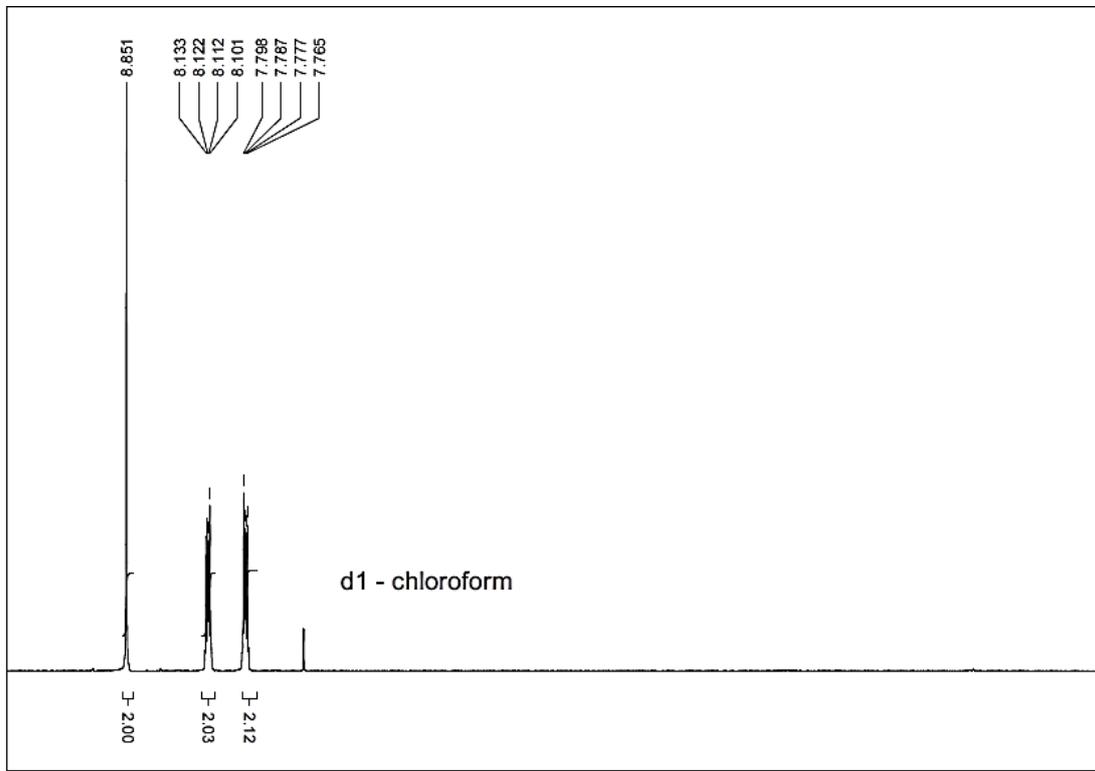


Ein wiederverwendbarer Katalysator für die selektive, oxidative Dehydrierung von N-Heterozyklen

13:

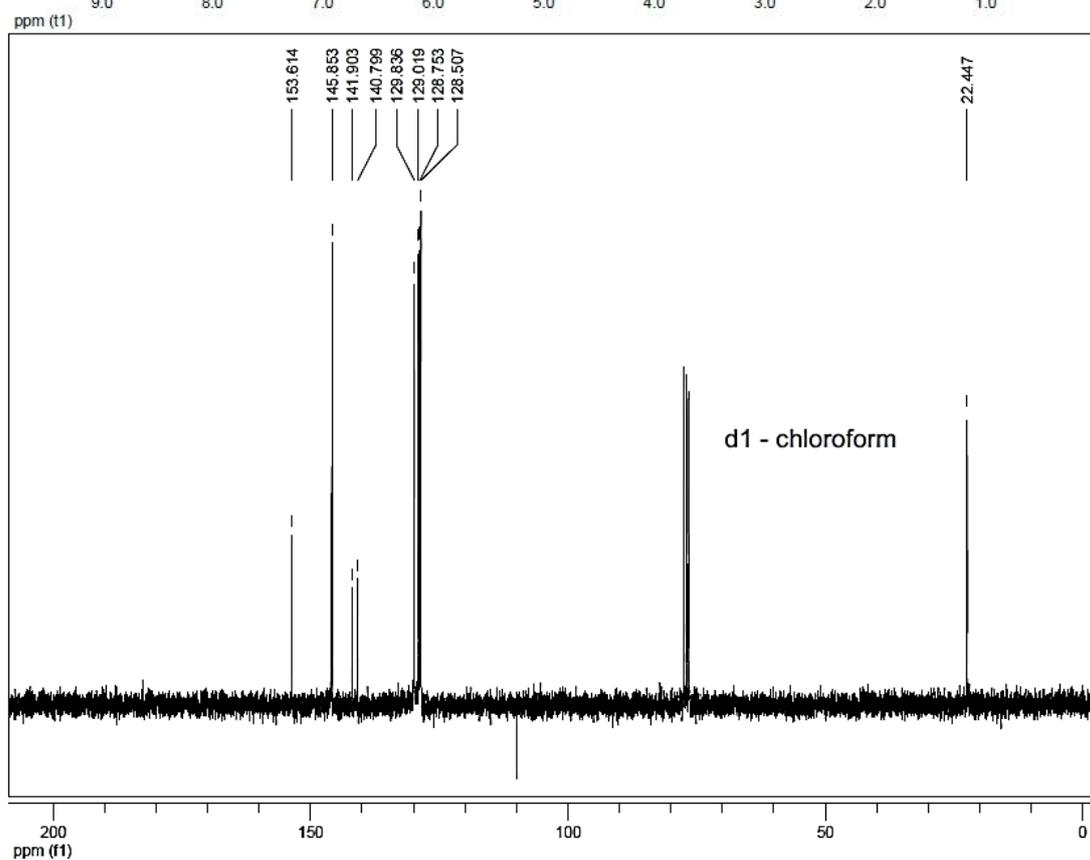
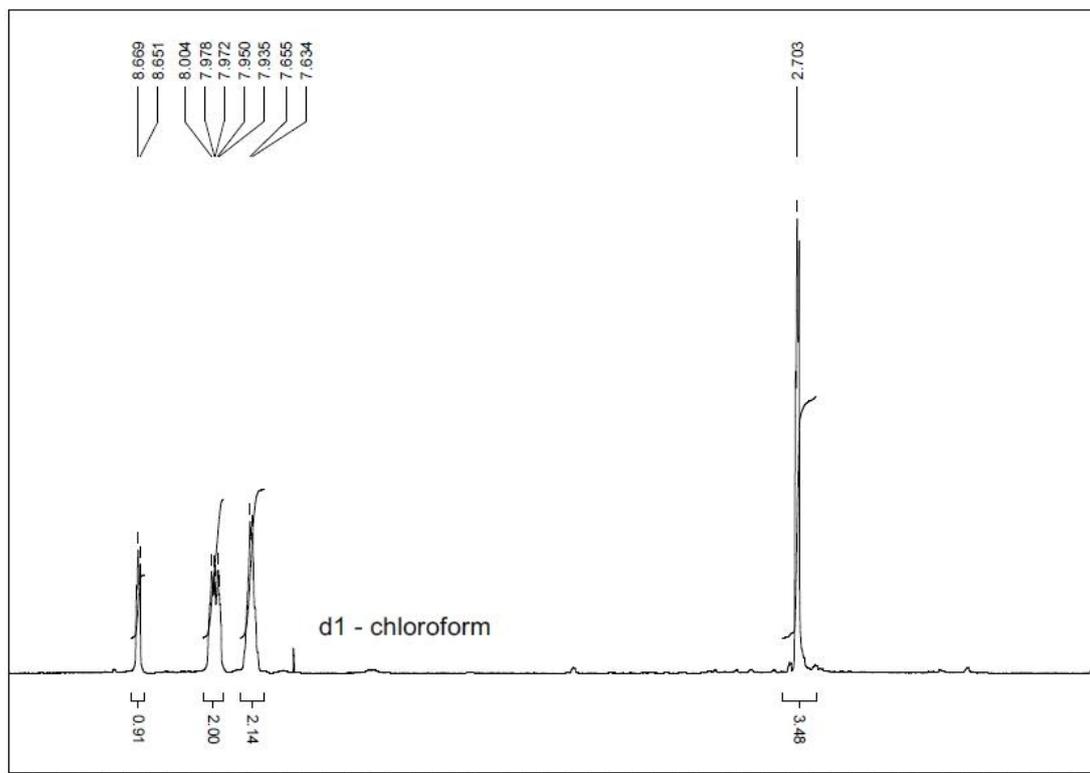


14:



Ein wiederverwendbarer Katalysator für die selektive, oxidative Dehydrierung von N-Heterozyklen

15:



6. Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

Sonja Fehn [a], Stefan Schwarz [a], und Rhett Kempe [a*]

[a] Anorganische Chemie II, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)

*Email: kempe@uni-bayreuth.de

Akzeptiert: Chemistry Select

Titel: „ Regioselective Heterodimerisation of Styrenes with Diarylethene and Vinylnaphthalene by a Catalyst System Consisting of Simple Acid and a Ketone"

Übersicht:

Selektive C-C Bindungsbildungsreaktionen basierend auf Olefinen sind sehr wichtig, weil Olefine eine billige, reichlich verfügbare Ressource sind. Die Entwicklung eines selektiven, aber einfachen, billigen Katalysatorsystems ist ähnlich wichtig, da viele C-C Knüpfungsreaktionen durch seltene und teure Metallkatalysatoren herbeigeführt werden. Wir berichten hier von einem billigen, metallfreien Katalysatorsystem für die regioselektive Heterodimerisierung von Olefinen. Der Schlüssel ist die Kombination einer einfachen Säure und einem Keton als Katalysator. Neben der Homodimerisierung von Styrolderivaten wurde auch die regioselektive Heterodimerisierung von Styrolderivaten mit Diphenylethylen und Vinylnaphthalen gezeigt. Außerdem wurde ein mechanistischer Vorschlag für diese Reaktionen bereitgestellt, der hier diskutiert wird. Wir erwarten, dass unsere Entdeckungen andere inspiriert nach metallfreien Katalysatorsystemen für selektive C-C Bindungsbildungsreaktionen zu suchen.

6.1. Einleitung

Die Umwandlung von reichlich verfügbaren Rohstoffen als Kohlenstoffquelle, wie α -Olefine, indem durch Additionsreaktionen auf einem atomökonomischen Weg C-C Bindungen gebildet werden, ist von starkem Interesse in der Chemie.^[1] Die selektive Dimerisierung von verschiedenen Olefinen ist ein Beispiel für eine solche Reaktion. Neben Hydrovinylierungsreaktionen^[2] und der Homodimerisierung^[3], wurde die Heterokopplung oder Heterodimerisierung von Styrolderivaten mit Diphenylethylen und Vinyl-naphthalen sehr intensiv untersucht. Vorstufen von Pharmaka und biologisch aktiven Komponenten, wie Tamoxifen oder Ospemifene (Abbildung 1), können durch diese atomökonomische Reaktion gebildet werden.

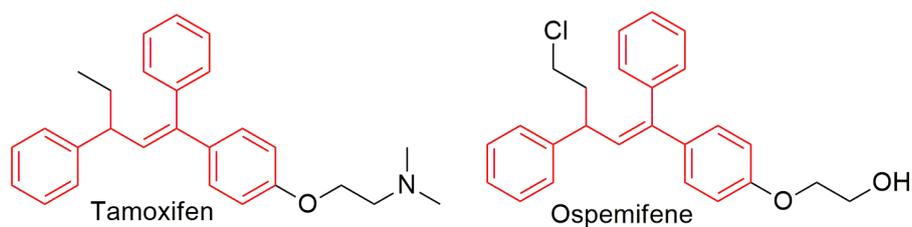


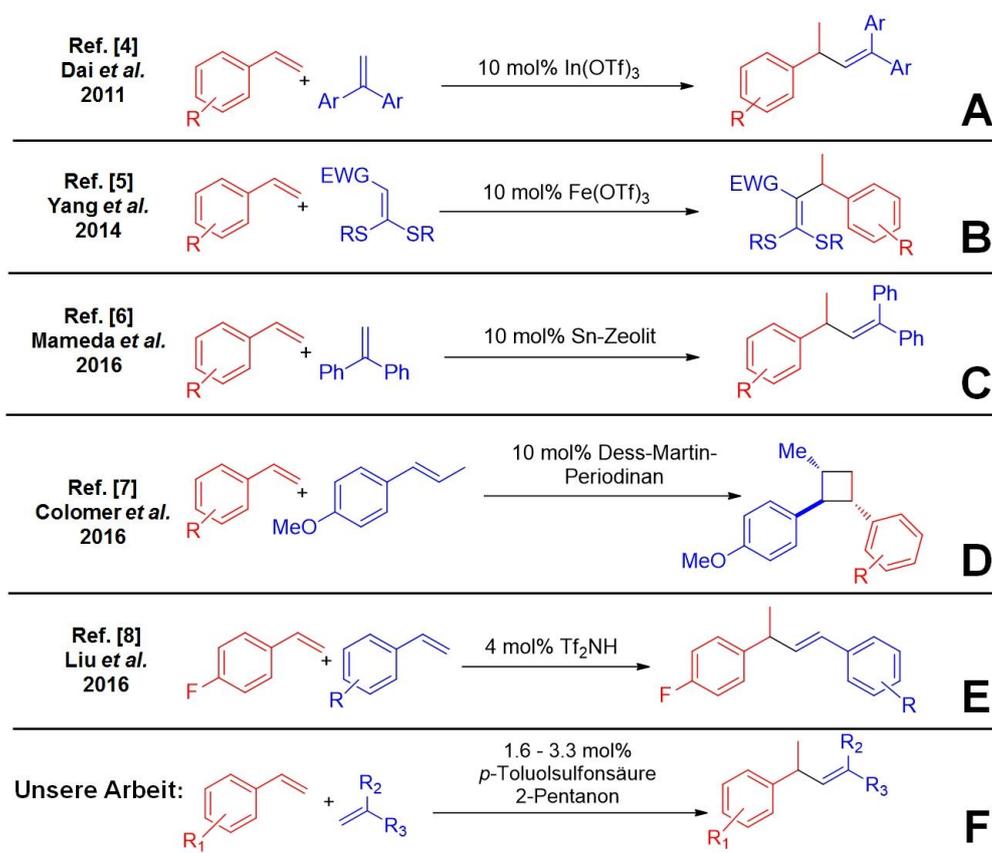
Abbildung 6-1: Biologisch aktive Verbindungen mit einem zentralen Strukturmotiv, das aus der Heterodimerisierung von Styrol/Diarylethylen gebildet werden kann.

Dai und Arbeitskollegen zeigten die Addition von Styrol und verschiedenen Vinylarenen durch eine Lewisäure katalysierte Reaktion mit $\text{In}(\text{OTf})_3$ (**Schema 6-1 A**).^[4] Eine weitere Syntheseroute wurde von Yang und Kollegen mit Verwendung von 10 mol% $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ und α -Oxoketenedithioacetalen mit einer elektronenziehenden Gruppe entwickelt (**Schema 6-1 B**).^[5] Der heterogene Sn-Zeolith wurde als Katalysator für die Heterodimerisierung von Styrolen mit Diphenylethylen von Nama und Kollegen gewählt (**Schema 6-1 C**).^[6] Donohoe berichtete von einer katalytischen Methode für die Synthese von Cyclobutanen aus Styrolderivaten mittels hypervalenten Iodreagenzien.^[7] Eine Hydroalkylierungsreaktion von Styrolderivaten durch eine säurekatalysierte Reaktion wurde von Liu und Kollegen vorgestellt.^[8]

Hier berichten wir von einem neuartigen, billigen, metallfreien Katalysatorsystem für die selektive Heterodimerisierung von Styrolderivaten mit Diphenylethylen und Vinyl-naphthalen (**Schema 6-1 F**). Der Schlüssel ist ein Katalysatorsystem, das eine billige Säure mit einem Keton, welches als Protonenshuttle fungiert, kombiniert. Die

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

Gegenwart einer Brønstedsäure und einer Carbonylverbindung ist entscheidend. Das Katalysatorsystem kann die Homodimerisierung von Styrolderivaten und die Heterodimerisierung von Styrol und verschiedenen vinylichen Komponenten, wie Vinylnaphthalen und Diphenylethylen, vermitteln. Außerdem kann die Reaktion unter lösungsmittelfreien Bedingungen durchgeführt werden. Weiterhin beschreiben wir einen mechanistischen Vorschlag, der die Rolle des Ketons als Protonshuttle erklärt.



Schema 6-1: Beispiele für kürzlich berichtete Heterodimerisierungsreaktionen von Styrolderivaten mit Diphenylethylen und Vinylnaphthalen und unsere Arbeit mit *p*-Toluolsulfonsäure (PTSA) und Pentanon als Katalysatorsystem.

6.2. Ergebnisse und Diskussion

1. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Die Homodimerisierung von Styrol wurde als Modelreaktion ausgewählt, um die optimalen Reaktionsbedingungen zu untersuchen. *p*-Toluolsulfonsäure ergab in Kombination mit 2-Pentanon den höchsten Umsatz und die größte selektive Produktbildung (**Tabelle 3-1**, Einträge 1-4). Die Variation der Temperatur und die

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

Menge an Transferreagenz zeigten die besten Ergebnisse bei 120 °C und 2 mmol 2-Pentanon (Einträge 5-8). Das Screening ergab 2-Pentanon als die aktivste Carbonylverbindung (Einträge 9-13). Kein Dimerisierungsprodukt konnte ohne Säure oder ohne Carbonylverbindung erhalten werden (Eintrag 14 und 15).

Tabelle 6-1: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Dimerisierung von Styrol.^[a]

Eintrag	Transferreagenz(TA)	Menge TA	Säure	T [°C]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1	2-Pentanon	1 mmol	PTSA	70	98	49
2	2-Pentanon	1 mmol	HCl	70	43	1
3	2-Pentanon	1 mmol	H ₂ SO ₄	70	99	30
4	2-Pentanon	1 mmol	AlCl ₃	70	-	-
5	2-Pentanon	1 mmol	PTSA	100	99	63
6	2-Pentanon	1 mmol	PTSA	120	99	19
7	2-Pentanon	2 mmol	PTSA	100	95	71
8	2-Pentanon	2 mmol	PTSA	120	99	78
9	Cyclopentanon	2 mmol	PTSA	120	93	77
10	Benzaldehyd	2 mmol	PTSA	120	99	34
11	Propiophenon	2 mmol	PTSA	120	99	73
12	Benzophenon	2 mmol	PTSA	120	99	71
13	2-Pentanon	2 mmol	PTSA	120	99	78
14	2-Pentanon	2 mmol	-	120	99	<1
15	-		PTSA	120	99	<1

[a] Reaktionsbedingungen 6 mmol Styrol und 1 mmol Säure in einem geschlossenen Reaktor, Umsatz und Selektivität durch Gaschromatographie ermittelt; [b] 40 mmol Transferreagenz. PTSA = *p*-Toluolsulfonsäure

2. Substratbreite

Wir untersuchten den Umfang der Homodimerisierung von Styrolderivaten mit den erhaltenen, optimierten Reaktionsbedingungen. Wie in **Tabelle 6-1** gezeigt konnten verschiedene Styrolerivate zu den entsprechenden Produkten mit hoher Regioselektivität zum Kopf-Schwanz-Produkt umgesetzt werden.

Tabelle 6-2: Dimerisierungsreaktion von verschiedenen Styrolderivaten.^[a]

Eintrag	Styrol	Ausbeute [%] ^[b]
1	1a R = H	72
2	1b R = 4-F	74
3	1c R = 4-Cl	60
4	1d R = 4-Br	65
5	1e R = 4-Me	68

[a] 6 mmol Styrolderivat, 2 mmol 2-Pentanon, 0.1 mmol *p*-Toluolsulfonsäure, 120 °C, 24 h;
 [b] isolierte Ausbeute.

Geringe Mengen von Oligomeren mit höherem Molekulargewicht wurden beobachtet, aber keine Dehalogenierungsreaktionen. Wir variierten die Reaktionsbedingungen für die Heterodimerisierungsreaktion von Styrolderivaten mit Diphenylethylen und Vinylnaphthalen. Im Fall von Diphenylethylen war eine höhere Temperatur von 120 °C und eine geringere Menge an Säure nötig um die Produkte in guten Regioselektivitäten zu erhalten (**Tabelle 6-4**).

Unter ähnlichen Bedingungen dimerisiert Vinylnaphthalen mit Styrol in der Kopf-Schwanz-Verknüpfung. Gute Ausbeuten für die Heterodimerisierungsprodukte konnten mit einer höheren Menge an Styrol und Pentanon isoliert werden (**Tabelle 6-3**).

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

Tabelle 6-3: Synthese der Heterodimerisierungsprodukte von Styrol und Vinyl-naphthalen.^[a]

Eintrag	Styrol	Ausbeute [%]
1	2a R = H	64
2	2b R = 4-F	38
3	2c R = 4-Cl	63
4	2d R = 4-Br	46
5	2e R = 4-Me	41
7	2f R = 2-Me	40
8	2g R = 3-Cl	40
9	2h R = 2-Cl	30

[a] 4.5 mmol Styrol, 1.5 mmol 2-Vinylnaphthalen, 3 mmol Pentanon, 0.05 mmol *p*-Toluol-sulfonsäure, 120 °C, 24 h.

Mehrere regioselektive Produkte mit verschiedenen funktionellen Gruppen wurden hergestellt (Tabelle 3 und 4). Die Ausbeuten der Produkte mit *meta* oder *ortho* Substituenten waren geringer als bei *para* Substituenten. Geringe Mengen des Homodimerisierungsprodukt wurden beobachtet. Im Fall von Diphenylethylen konnten bei *para*-Me ein Umsatz von 76 % erzielt werden, *meta*- und *ortho*-Me reagierten weniger effektiv und man erhält die Produkte **3f** (45 %) und **3g** (55 %) (Tabelle 6-4, Einträge 6-9). Es scheint, dass der elektronische Effekt der Styrol-derivate bei Vinyl-naphthalen einen größeren Einfluss hat, da elektronenreichere Gruppen, wie 4-Chlorstyrol und 4-Bromstyrol höhere Ausbeuten (**2c** 63 % und **2d** 46 %) als 4-Methylstyrol liefern. Bei 4-Fluorstyrol ergibt sich eine geringere Ausbeute aufgrund der Bildung vieler Nebenprodukte.

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

Tabelle 6-4: Synthese der Heterodimerisierungsprodukte von Styrol mit Diphenylethylen.^[a]

Eintrag	Styrol (R=)	Ausbeute [%] ^[b]
1	3a R = H	63
2	3b R = 4-F	69
3	3c R = 4-Cl	63 ^[c]
4	3d R = 4-Br	65 ^[c]
5	3e R = 4-Me	76
6	3f R = 3-Me	45 ^[c]
7	3g R = 2-Me	55 ^[c]

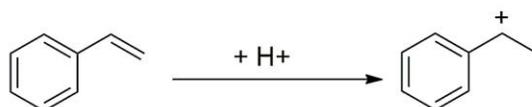
[a] 9 mmol Styrol, 6 mmol Diphenylethylen, 2 mmol Pentanon, 0.1 mmol *p*-Toluolsulfonsäure, 100 °C, 48 h; [b] isolierte Ausbeute; [c] 2 eq Styrolerivat.

3. Reaktionsmechanismus

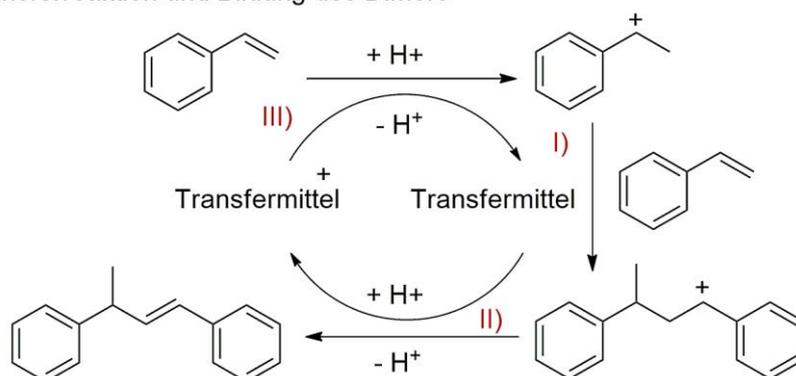
Der Reaktionsmechanismus, der für die Dimerisierung von Styrol durch einen Protonentransfer von einer Carbonylverbindung, vorgeschlagen wurde, ist in **Schema 6-2** gezeigt. Dieser Mechanismus basiert auf vorangegangenen Studien der säurekatalysierten Dimerisierung und anderen verwandten Reaktionen.^[9] Ein stabiles, sekundäres Carbokation des Styrols wird im Initiierungsschritt durch Verwendung eines H⁺ der *p*-Toluolsulfonsäure gebildet. Der zweite Schritt beschreibt eine Transferreaktion und die Bildung des Dimers. Ein weiteres Styrolmolekül reagiert mit dem Carbokation und ein protoniertes Kopf-Schwanz verknüpftes Dimer mit einer positiven Ladung wird gebildet (**I**). Im Schlüsselschritt wird das H⁺ zurück zum Transfermolekül übertragen und das Styroldimer wird gebildet (**II**). Die positive Ladung vom Überträger wird verwendet, um das nächste, stabile Carbokation des Styrols zu bilden (**III**).

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

1. Initiationschritt



2. Transferreaktion und Bildung des Dimers

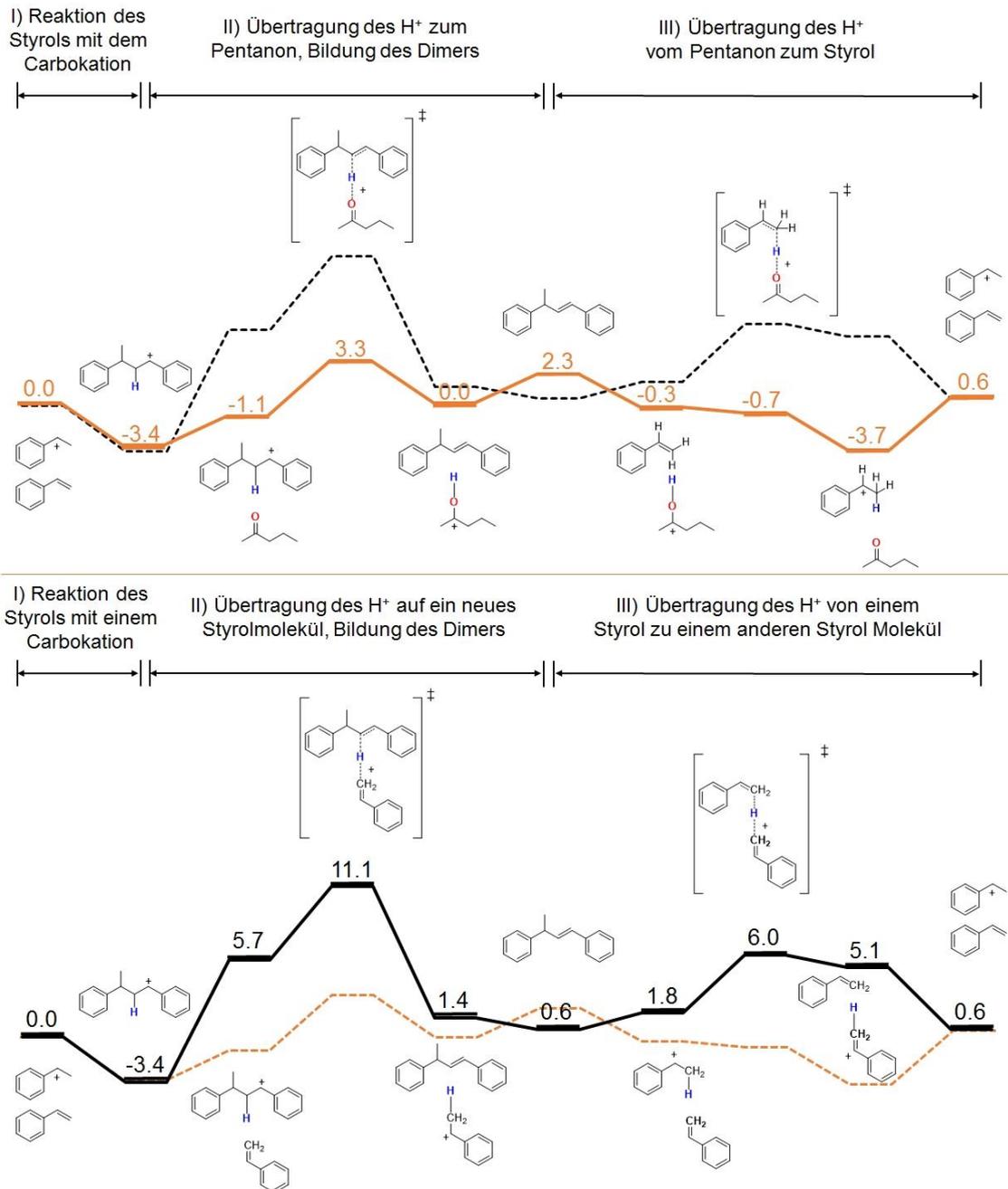


Schema 6-2: Vorgeschlagerener Mechanismus für die Dimerisierung von Styrol. Im ersten Schritt wird durch Abstraktion des H^+ von der Säure ein stabiles Carbokation des Styrols gebildet. Im zweiten Schritt wird die Übertragungsreaktion beschrieben. Ein weiteres Styrolmolekül reagiert mit dem Carbokation (I) und ein Kopf-Schwanz verknüpftes Dimer mit einer positiven Ladung wird gebildet. Im Schlüsselschritt wird das H^+ zu einer Carbonylverbindung übertragen und das Styroldimer wird gebildet (II). Die positive Ladung wird vom Protonüberträger zum nächsten stabilen Carbokation des Styrol übertragen (III).

Dieser mechanistische Vorschlag wurde ausgehend von den Ergebnissen aus **Tabelle 6-1** erstellt und durch rechenbetonte Studien unterstützt. Das Energieprofil der freien Gibbs Energie für einen katalytischen Zyklus, der sowohl Pentanon oder Styrol als Übertragungsmolekül verwendet, wird in **Schema 6-3** gezeigt. Nach der exergonischen ($-3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) Bildung des protonierten Dimerisierungsprodukts (I), findet eine Übertragung des Protons zum Pentanon (oben) oder zu einem anderen Styrolmolekül (unten) statt. Die Bildung und Dissoziation der Übergangszustände werden von der Bildung stabiler koordinativer Komplexe begleitet. Die Barriere des Protonentransfers für die Übertragung zum Pentanon ($6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist wesentlich geringer, verglichen mit der Übertragung zum Styrol ($14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die nachfolgende Protonenübertragung vom Pentanon Carbokation zum Styrol hat keine entscheidende Barriere. Die analoge Reaktion für das Styrolcarbokation hat keine Relevanz für den katalytischen Zyklus. Wir kommen zu dem Schluss, dass die Barriere, die der Raten bestimmende Schritt in diesem katalytischen Zyklus ist, durch

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

die Gegenwart einer Carbonylverbindung verringert wird und dadurch die Dimerisierung unter gezeigten Reaktionsbedingungen begünstigt ist.



Schema 6-3: Energieprofil der freien Gibbs Energie für die Dimerisierung von Styrol bei 120°C (in kcal mol⁻¹). Oben: Protonentransfer durch eine Carbonylverbindung (Pentanone), Unten: Keine Verwendung eines Übertragungsreagens, Transferreaktion zu einem weiteren Styrolmolekül.

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

6.3. Zusammenfassung

Zusammenfassend haben wir ein günstiges, metallfreies Katalysatorsystem für die Heterodimerisierung von Styrol-derivaten und Diphenylethylen und Vinyl-naphthalen entwickelt. Mit der Kombination von *p*-Toluolsulfonsäure als Säurekatalysator und 2-Pentanon als Protonenüberträger, kann der Katalysator eine Vielzahl von Dimerisierungsprodukten in hohen bis moderaten Ausbeuten bei einer Katalysatorbeladung von 1,6 - 3,3 mol% erzeugen. Zusätzlich konnten wir aufgrund von rechenbetonten Untersuchungen einen Mechanismus vorschlagen. Die Energieprofile zeigen eine wesentlich geringere Barriere für die Übertragung des Protons vom Dimerisierungsprodukt zu einem Keton im Vergleich zu Styrol und bestätigt dadurch die Notwendigkeit dieses Cokatalysators.

6.4. Literaturverweise

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 840) für die finanzielle Unterstützung.

Schlüsselwörter: Säurekatalyse • Berechnungen • Heterodimerisierung • Keton • Styrol

Zusätzliche Informationen erhältlich: Elektronische Energie, Korrekturen der Enthalpie und freie Gibbs Energie für die Grundzustände der Energieprofile des 2-Pentanons und anderer Carbonylverbindungen; spektroskopische Daten (¹H und ¹³C NMR) der synthetisierten Verbindungen.

[1] Für ausgewählte Reviews: a) J. Skupinska, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 613–648; b) C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 66–94; c) D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2321–2341; d) C. Bianchini, G. Giambastiani, L. Luconi, A. Meli, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 431–455; e) M. Delferro, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2450–2485; f) K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2994–3007; g) C.-J. Li, B. M. Trost, *PNAS* **2008**, 105, 13197–13202; i) S. P. G. Centi, *Catal. Tod.* **2003**, 77, 287–297.

- [2] Für ausgewählte Reviews über Hydrovinylierung: a) T. V. RajanBabu, G. Adam Cox, H. J. Lim, N. Nomura, R. K. Sharma, C. R. Smith, A. Zhang, *Comprehensive Organic Synthesis II* **2014**, pp. 1583-1617, herausgegeben von P. Knochel, G. A. Molander; b) H. Yamamoto, E.M. Carreira, *Comprehensive Chirality*, Newnes, Band 1, **2012**, pp. 355-396; c) T. V. RajanBabu, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2845–2860; d) N. Nomura, J. Jin, H. Park, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 459–460; e) G. Hilt, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 4441–4451; f) R. M. Ceder, A. Grabulosa, G. Muller, M. Rocamora, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1446; g) S. Biswas, A. Zhang, B. Raya, T. V. RajanBabu, *Adv. Syn. Catal.* **2014**, *356*, 2281–2292; h) S. Wei, Y. Chen, J. Wang, D. Su, M. Tang, S. Mao, Y. Wang, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5816–5822; i) J T. V. RajanBabu, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2845–2860; j) N. Nomura, J. Jin, H. Park, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 459–460.
- [3] a) J.H. Choi, J.K. Kwon, T.V. RajanBabu, H.J. Lim, *Adv.Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3633-3638, b) H.-L. Yue, X.-H. Zhao, L. Jiang, Y. Shao, L.-J. Mei, *Synth. Commun* **2016**, *46*, 179-186.
- [4] J. Dai, J. Wu, G. Zhao, W.-M. Dai, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8290–8293.
- [5] Q. Yang, P. Wu, J. Chen, Z. Yu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6337–6339.
- [6] N. Mameda, S. Peraka, S. Kodumuri, D. Chevella, M. R. Marri, H. P. Aytam, N. Nama, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 1296–1300.
- [7] I. Colomer, R. Coura Barcelos, T. J. Donohoe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4748–4752.
- [8] M. Liu, J. Zhang, H. Zhou, H. Yang, C. Xia, G. Jiang, *RSC. Adv.* **2016**, *6*, 76780-76784.
- [9] M. J. Rosen, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1701–1705.

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

6.5. Zusätzliche Informationen

Die Synthese der Komponenten wurde unter Argon Atmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Deuterierte Lösungsmittel, von Cambridge Isotope Laboratories, wurden vor Verwendung entgast, über Molekularsieb getrocknet und destilliert. *n*-Dodecan wurde von abcr, Styrol von sigma aldrich, 2-Vinylnaphthalen, 1,1-Diphenylethylen und die Styrolderivate von alfa aesar erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Dichtefunktionaltheorie (DFT) Berechnungen wurden mit dem *TURBOMOLE* program package ausgeführt. Die RI-DFT Methode, Anwendung der BP86-Funktion, wurde mit dem m3 grid für alle Berechnungen verwendet. Die Geometrie der Komponenten wurde optimiert, indem das *triple seta basis set def2-TSVP* für alle Atome verwendet wurde. Analytische Frequenzberechnungen wurden auf dem gleichen Level durchgeführt, um Verbesserungen nachzuweisen und Energiekorrekturen zu erhalten. Keine der Grundzustandsstrukturen enthalten imaginäre Frequenzen und alle Übergangszustände enthalten nur imaginäre Frequenzen. Einzelpunkt DFT Berechnungen der optimierten Geometrie werden durch Anwendung des *quadruple seta basis set def2-QSVP*^[11] durchgeführt.

Synthese der Homodimerisierungsderivate

Eine Mischung von *p*-Toluolsulfonsäure (0.1 mmol), 2-Pentanon (2 mmol) und einem Styrolderivat (6 mmol) wird in ein Schlenkrohr eingebracht und auf 120 °C für 24 h geheizt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird mit Säulenchromatographie aufgereinigt.

Synthese der Heterodimerisierungsderivate mit Vinylnaphthalen

Eine Mischung von *p*-Toluolsulfonsäure (0.05 mmol), 2-Pentanon (3 mmol), Vinylnaphthalen (1.5 mmol) und einem Styrolderivat (4,5 mmol) wird in ein Schlenkrohr eingebracht und auf 120 °C für 24 h geheizt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird mit Säulenchromatographie aufgereinigt.

Synthese der Heterodimerisierungsderivate mit Diphenylethylen

Eine Mischung von *p*-Toluolsulfonsäure (0.1 mmol), 2-Pentanon (1,5 mmol), Diphenylethylen (6 mmol) und einem Styrolerivat (9 oder 12 mmol) wird in ein Schlenkrohr eingebracht und auf 120 °C für 24 h geheizt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird mit Säulenchromatographie aufgereinigt.

Literaturverweise

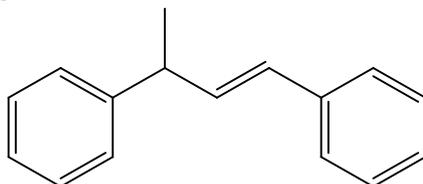
- [10] TURBOMOLE V 7.0 2015 Eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007, verfügbar auf <http://www.turbomole.com>.
- [11] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Haser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1995**, 652–660; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124; c) M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9136
- [12] a) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1929**, 714–733; b) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1950**, 385–390; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 1200–1211; d) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 8822–8824; e) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 3098–3100.
- [13] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.

1. Typische Syntheseroute für die Homodimerisierung von Styrol

Eine Mischung aus einer Brønstedtsäure (*p*-Toluolsulfonsäure, 0.1 mmol), 2-Pentanon (2 mmol) und Styrol (6 mmol) wird in ein Schlenkrohr unter Argonatmosphäre gegeben. Das Rohr wird für 24 h bei 120°C erhitzt. Nach der Abkühlung wird die organische Phase mit Wasser extrahiert, um die Säure zu entfernen und das Lösungsmittel wird entfernt. Der Rückstand wird mit Säulenchromatographie über Silicagel aufgereinigt und ergibt die Produkte **1 a-e**.

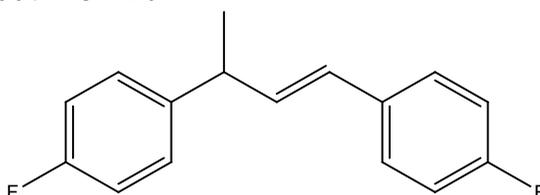
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

(E)-1,3-Diphenylbut-1-en **1a**



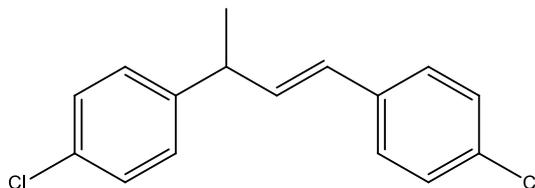
Eine farblose Flüssigkeit: $R_f = 0.35$ (1:20 Ether:Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300MHz, C_6D_6) = 7.20-7.02 (m, 10H), 6.28 (dd, 2H), 3.45-3.36 (m, 1H), 1.29 (d, 3H, $J=7.2$ Hz) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta=145.8, 138.0, 135.4, 129.0, 128.6, 128.7, 127.6, 126.6, 126.5, 110.3, 42.9, 21.3$ ppm.

(E)-1,3-(4-Fluorophenyl)-but-1-en **1b**



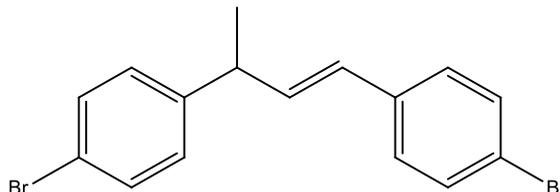
Eine farblose Flüssigkeit: $R_f = 0.35$ (1:20 Ether:Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300MHz, C_6D_6) $\delta=6.92-6.76$ (m, 8H), 6.13 (1H, d, $J=18$ Hz), 6.02- 5.94 (m, 1H), 3.32-3.22 (m, 1H), 1.20 (d, 3H, $J = 7$ Hz) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta= 164.1, 163.5, 160.8, 160.3, 141.3, 134.5, 129.1, 128.9, 127.9, 127.9, 115.7, 115.6, 115.4, 115.3, 42.0, 21.3$ ppm.

(E)-1,3-(4-Chlorophenyl)-but-1-en **1c**



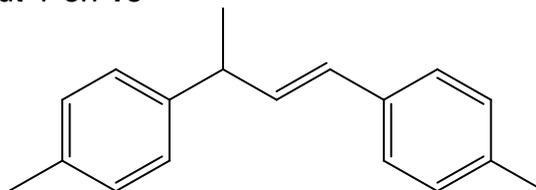
Ein farbloses Öl: $R_f = 0.53$ (1:40 Ether:Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300MHz, C_6D_6) $\delta= 7.12$ (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.03 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 6.83 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 6.77 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 6.06-5.90 (m, 2H), 3.22 -3.12 (m, 1H), 1.13 (d, 3H, $J=6.9$ Hz) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta= 143.9, 136.2, 135.4, 133.1, 132.4, 128.9, 121.1, 120.5, 42.1, 21.0$ ppm.

(E)-1,3-(4-Bromophenyl)-but-1-en **1d**



Ein farbloses Öl: $R_f = 0.45$ (1:40 Ether:Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300MHz, C_6D_6) $\delta = 7.285$ (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.223 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 6.769 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 6.71 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 5.98 (d, 2H, $J = 9$ Hz), 3.20 - 3.11 (m, 1H), 1.30 (d, 3H, $J=6.9$ Hz) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 144.3, 136.5, 135.4, 131.8, 129.3, 121.1, 120.5, 42.1, 20.9$ ppm.

(E)-1,3-(4-Methylphenyl)-but-1-en **1e**



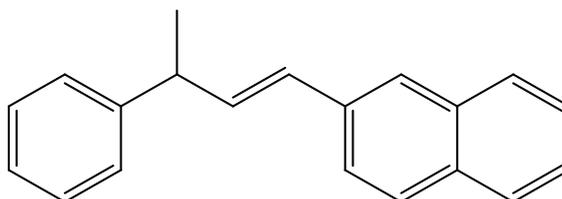
Ein farbloses Öl: $R_f = 0.91$ (1:20 Ether:Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300MHz, C_6D_6) $\delta = 7.25$ - 6.98 (m, 8H), 6.44 (d, 1H, $J = 18$ Hz), 6.36 (dd, 1H, $J = 6$ Hz), 3.56 - 3.47 (m, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 1.40 (d, 3H, $J=7$ Hz) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 143.1, 136.7, 135.6, 135.4, 134.7, 129.5, 128.8, 127.6, 126.6, 42.6, 21.5, 21.1, 21.0$ ppm.

2. Typische Syntheseroute für die Heterodimerisierung von Styrol mit Vinylnaphthalen

Eine Mischung aus einer Brønstedsäure (*p*-Toluolsulfonsäure, 0.05 mmol), 2-Pentanon (2 mmol), 2-Vinylnaphthalen (1.5 mmol) und Styrol (4.5 mmol) wird in ein Schlenkrohr unter Argonatmosphäre gegeben. Das Rohr wird für 24 h bei 120°C erhitzt. Nach der Abkühlung wird die organische Phase mit Wasser extrahiert, um die Säure zu entfernen und das Lösungsmittel wird entfernt. Der Rückstand wird mit Säulenchromatographie über Silicagel aufgereinigt und ergibt die Produkte **2 a-g**.

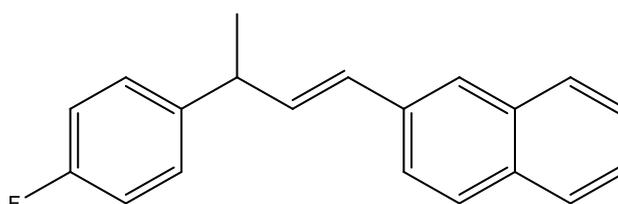
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

(E)-2-(3-Phenylbut-1-en-1-yl)naphthalen **2a**



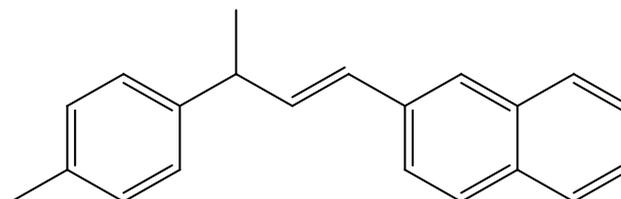
Ein leicht gelbes, viskoses Öl: $R_f = 0.20$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.63 - 7.58$ (m, 4H), $7.28-7.02$ (m, 8H), 6.33 (d, 2H), $3.60-3.51$ (m, 1H), 1.38 (d, 1H, $J=6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 145.8, 143.3, 138.0, 135.2, 134.3, 132.9, 129.4, 128.8, 128.7, 128.5, 127.4, 126.6, 126.5, 126.4, 126.2, 125.7, 125.6, 124.1, 43.0, 21.2$ ppm.

(E)-2-(3-(4-Fluorophenyl)but-1-en-1-yl)naphthalen **2b**



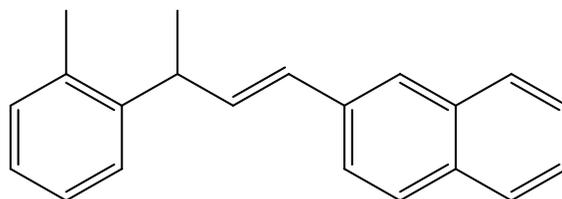
Ein leicht gelbes, viskoses Öl: $R_f = 0.24$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.66 - 7.61$ (m, 4H), $7.28-7.03$ (m, 7H), 6.38 (d, 2H), $3.61-3.46$ (m, 1H), 1.40 (d, 1H, $J=6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 145.8, 143.3, 138.0, 135.2, 134.3, 132.9, 129.4, 128.8, 128.7, 128.5, 127.4, 126.6, 126.4, 126.2, 125.7, 125.6, 124.1, 43.0, 21.2$ ppm.

(E)-2-(3-(p-Tolyl)but-1-en-1-yl)naphthalen **2c**



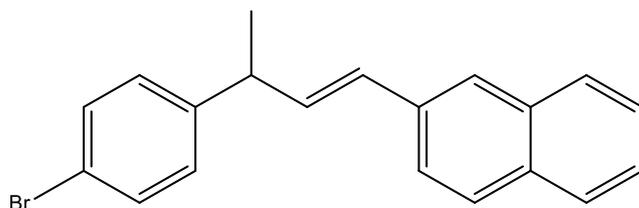
Ein leicht gelbes, viskoses Öl: $R_f = 0.20$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.67 - 7.17$ (m, 11H), 6.49 (d, 2H), $3.68-3.59$ (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.43 (d, 1H, $J=6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 143.2, 135.7, 135.4, 134.4, 133.3, 133.0, 129.5, 128.6, 128.2, 126.6, 126.4, 126.2, 125.8, 125.7, 124.0, 42.0, 21.4, 21.3$ ppm.

(E)-2-(3-(o-Tolyl)but-1-en-1-yl)naphthalen **2d**



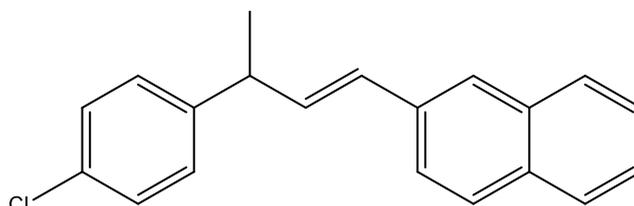
Ein leicht gelbes, viskoses Öl: $R_f = 0.14$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.64 - 7.07$ (m, 11H), 6.43 (d, 2H), 3.76-3.68 (m, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.42 (d, 1H, $J=6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 143.6, 135.7, 135.5, 134.3, 133.3, 132.8, 130.8, 129.0, 128.2, 126.7, 126.5, 126.3, 126.2, 125.8, 124.0, 43.3, 20.6, 19.5$ ppm.

(E)-2-(3-(4-Bromophenyl)but-1-en-1-yl)naphthalen **2e**



Ein leicht gelbes, viskoses Öl: $R_f = 0.24$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.68 - 7.21$ (m, 11H), 6.50 (d, 2H), 3.69-3.60 (m), 2.18 (s, 3H), 1.46 (d, 1H, $J=6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 143.2, 135.7, 135.4, 134.2, 133.4, 133.0, 132.0, 129.5, 128.5, 128.2, 126.6, 126.4, 126.2, 125.8, 125.7, 124.1, 43.1, 21.1$ ppm.

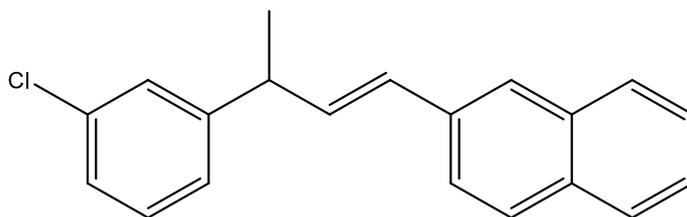
(E)-2-(3-(4-Chlorophenyl)but-1-en-1-yl)naphthalen **2f**



Ein leicht gelbes, viskoses Öl: $R_f = 0.17$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.66 - 7.23$ (m, 7H), 7.06 (d, 2H, $J=8.1\text{Hz}$), 6.87 (d, 2H, $J=8.4\text{Hz}$), 6.19 (d, 2H), 3.57-3.48 (m, 1H), 1.37 (d, 1H, $J=6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 143.3, 136.2, 135.7, 135.4, 134.3, 133.4, 132.9, 129.5, 128.9, 128.7, 128.5, 126.6, 126.4, 126.2, 125.8, 125.6, 124.1, 43.1, 21.2$ ppm.

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

(E)-2-(3-(2-Chlorphenyl)but-1-en-1-yl)naphthalen **2g**

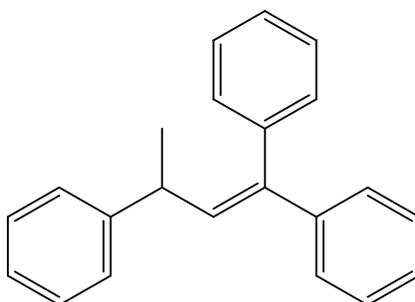


Ein leicht gelbes, viskoses Öl $R_f = 0.26$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.68 - 7.21$ (m, 11H), 6.51 (d, 2H), 3.69-3.61 (m, 1H), 1.45 (d, 1H, $J=6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 143.3, 135.7, 135.4, 134.3, 134.2, 133.4, 132.9, 129.5, 128.6, 128.4, 128.2, 126.6, 126.4, 126.3, 125.8, 125.6, 124.1, 43.1, 21.3$ ppm.

3. Typische Syntheseroute für die Heterodimerisierung von Styrol mit Diphenylethylen

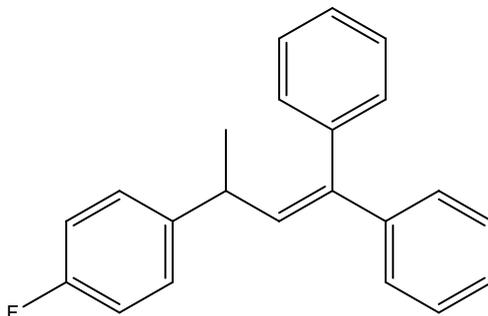
Eine Mischung aus einer Brønstedsäure (*p*-Toluolsulfonsäure, 0.1 mmol), 2-Pentanon (1.5 mmol), Diphenylethylen (6 mmol) und Styrol (9 oder 12 mmol) wird in ein Schlenkrohr unter Argonatmosphäre gegeben. Das Rohr wird für 48 h bei 100°C erhitzt. Nach der Abkühlung wird die organische Phase mit Wasser extrahiert, um die Säure zu entfernen und das Lösungsmittel wird entfernt. Der Rückstand wird mit Säulenchromatographie über Silicagel aufgereinigt und ergibt die Produkte 3 **a-g**.

1,1,3-Triphenyl-1-buten **3a**



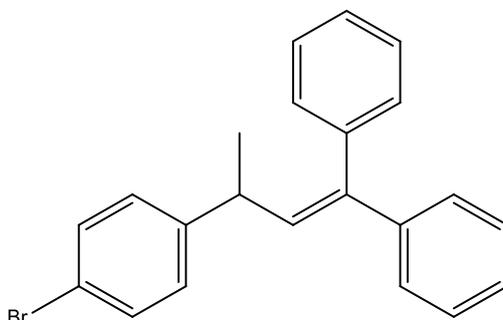
Ein farbloses, viskoses Öl: $R_f = 0.25$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.23-7.0$ (m, 15H), 6.20 (d, 1H, $J = 10.5$ Hz), 3.70-3.60 (dq, 1H, $J=10.5$ Hz, $J=6.9$ Hz), 1.23 (d, 1H, $J=6.9$ Hz) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 146.6, 142.8, 140.8, 140.6, 134.3, 130.2, 128.9, 128.6, 128.3, 127.8, 127.4, 127.3, 127.2, 126.3, 39.8, 22.7$ ppm.

(3-(4-Fluorophenyl)but-1-ene-1,1-diyl)bisbenzol **3b**



Ein leicht gelbes, viskoses Öl: $R_f = 0.30$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.27\text{--}7.06$ (m, 10H), $6.99\text{--}6.79$ (m, 4H), 6.12 (d, 1H, $J = 10.2$ Hz), $3.64\text{--}3.54$ (dq, 1H, $J = 10.2$ Hz, $J = 6.6$ Hz), 1.19 (d, 1H, $J = 6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 163.4, 160.2, 142.7, 142.2, 141.1, 140.5, 133.9, 130.1, 128.7, 128.6, 128.4, 127.8, 127.4, 115.6, 115.3, 40.0, 22.7$ ppm.

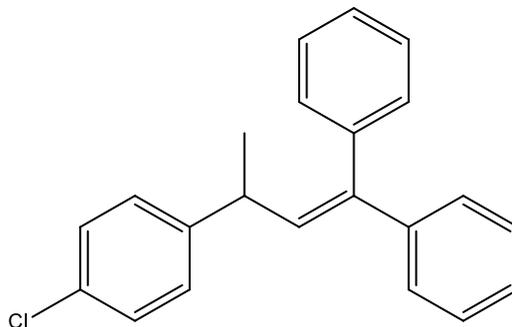
(3-(4-Bromophenyl)but-1-ene-1,1-diyl) bisbenzol **3c**



Ein weißer Feststoff: $R_f = 0.42$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.29\text{--}7.25$ (m, 4H), $7.18\text{--}7.07$ (m, 8H), 6.75 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 6.09 (d, 1H, $J = 10.5$ Hz), $3.58\text{--}3.48$ (dq, 1H, $J = 10.2$ Hz, $J = 6.9$ Hz), 1.16 (d, 1H, $J = 6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 145.5, 142.6, 141.4, 140.4, 133.5, 131.8, 130.0, 128.9, 128.6, 128.4, 127.8, 127.5, 120.1, 39.2, 22.5$ ppm.

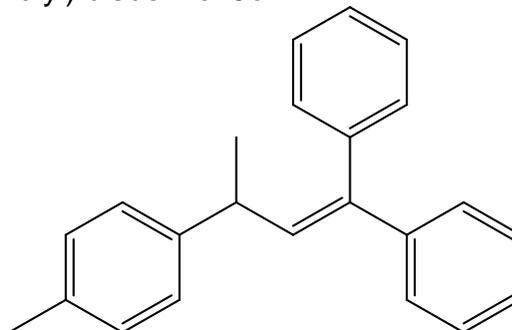
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

(3-(4-Chlorophenyl)but-1-ene-1,1-diyl) bisbenzol **3d**



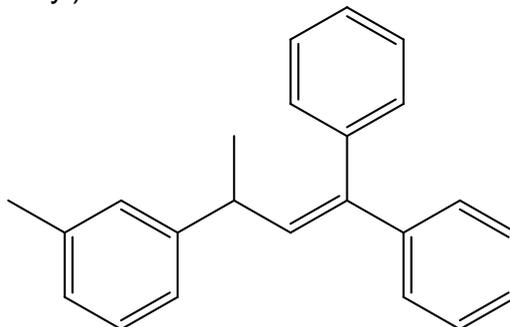
Ein weißer Feststoff : $R_f = 0.41$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.25\text{-}7.22$ (m, 2H), 7.15-7.07 (m, 10H), 6.79 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 6.08 (d, 1H, $J=10.2$ Hz), 3.60-3.48 (dq, 1H, $J=10.2$ Hz, $J=6.9$ Hz), 1.14 (d, 1H, $J=6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 145.1, 142.6, 141.3, 140.4, 133.5, 132.0, 130.0, 128.9, 128.6, 128.5, 127.8, 127.5, 39.1, 22.5$ ppm.

(3-(*p*-Tolyl)but-1-ene-1,1-diyl) bisbenzol **3e**



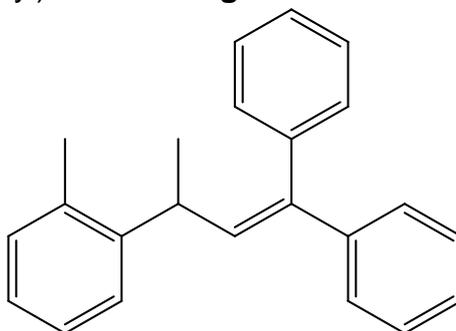
Ein weißer Feststoff $R_f = 0.18$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.28\text{-}7.00$ (m, 14H), 6.26 (d, 1H, $J=10.2$ Hz), 3.75-3.65 (dq, 1H, $J=10.2$ Hz, $J=6.9$ Hz), 2.13 (s, 3H), 1.29 (d, 1H, $J=6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 143.3, 142.6, 140.3, 135.1, 134.3, 129.8, 129.2, 128.2, 128.1, 127.4, 127.0, 126.9, 126.8, 39.1, 22.5, 20.7$ ppm.

(3-(*m*-Tolyl)but-1-ene-1,1-diyl) bisbenzol **3f**



Ein farbloses, viskoses Öl $R_f = 0.22$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.26 - 6.88$ (m, 14H), 6.28 (d, 1H, $J = 10.2$ Hz), 3.74-3.68 (dq, 1H, $J = 10.2$ Hz, $J = 6.9$ Hz), 2.11 (s, 3H), 1.29 (d, 1H, $J = 6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 143.3, 142.6, 140.3, 135.1, 134.3, 129.8, 129.2, 128.2, 128.1, 127.5, 127.0, 126.9, 126.8, 39.9, 23.0, 21.5$ ppm.

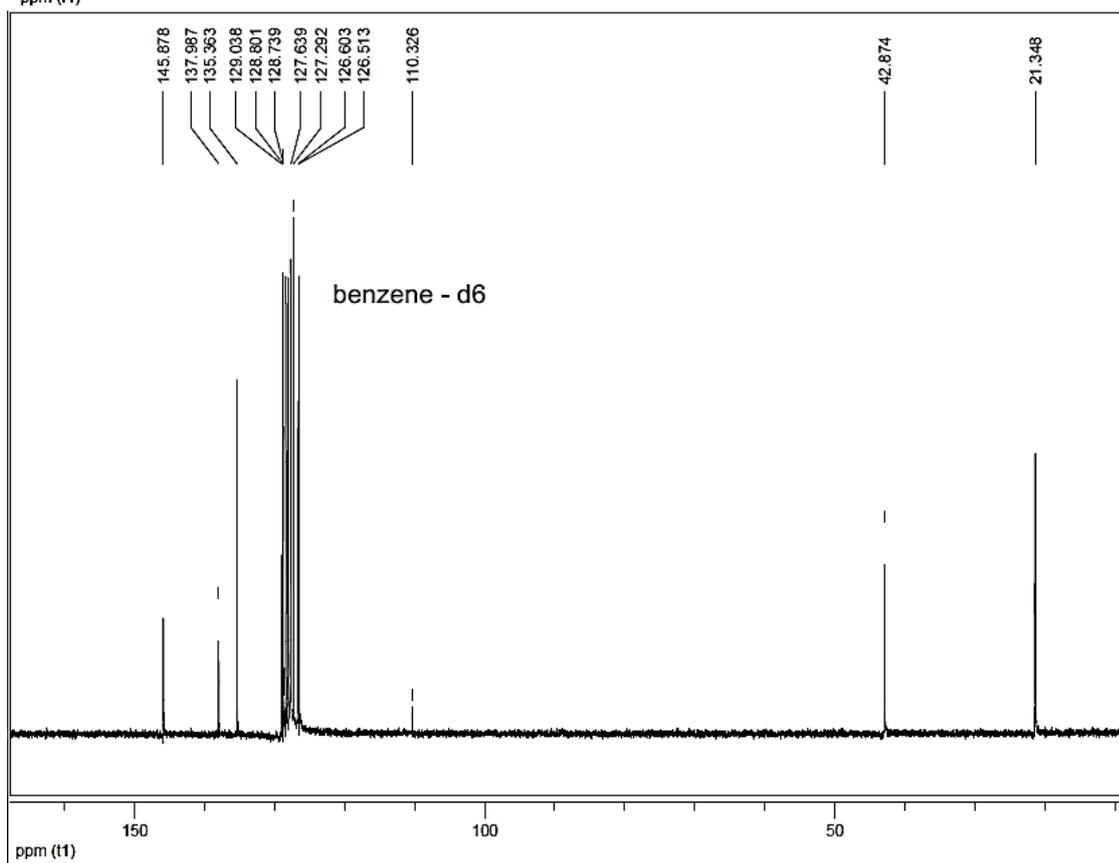
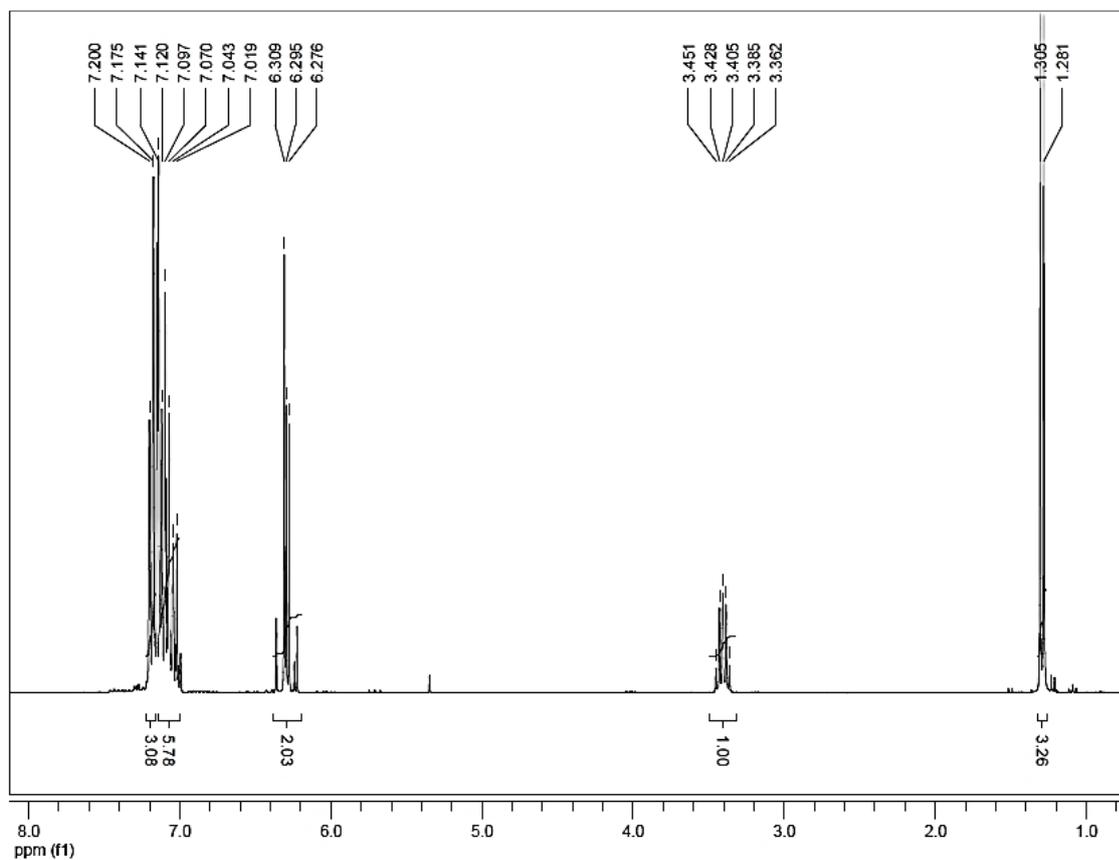
(3-(*o*-Tolyl)but-1-ene-1,1-diyl) bisbenzol **3g**



Ein farbloses, viskoses Öl: $R_f = 0.23$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.33 - 6.31$ (m, 14H), 6.33 (d, 1H, $J = 10.2$ Hz), 3.94-3.84 (dq, 1H, $J = 10.2$ Hz, $J = 6.9$ Hz), 1.97 (s, 3H), 1.33 (d, 1H, $J = 6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (MHz, C_6D_6) $\delta = 145.3, 142.9, 141.0, 140.7, 135.1, 130.7, 130.1, 129.5, 128.4, 127.8, 127.4, 127.3, 126.8, 126.3, 126.1, 35.8, 22.9, 19.4$ ppm.

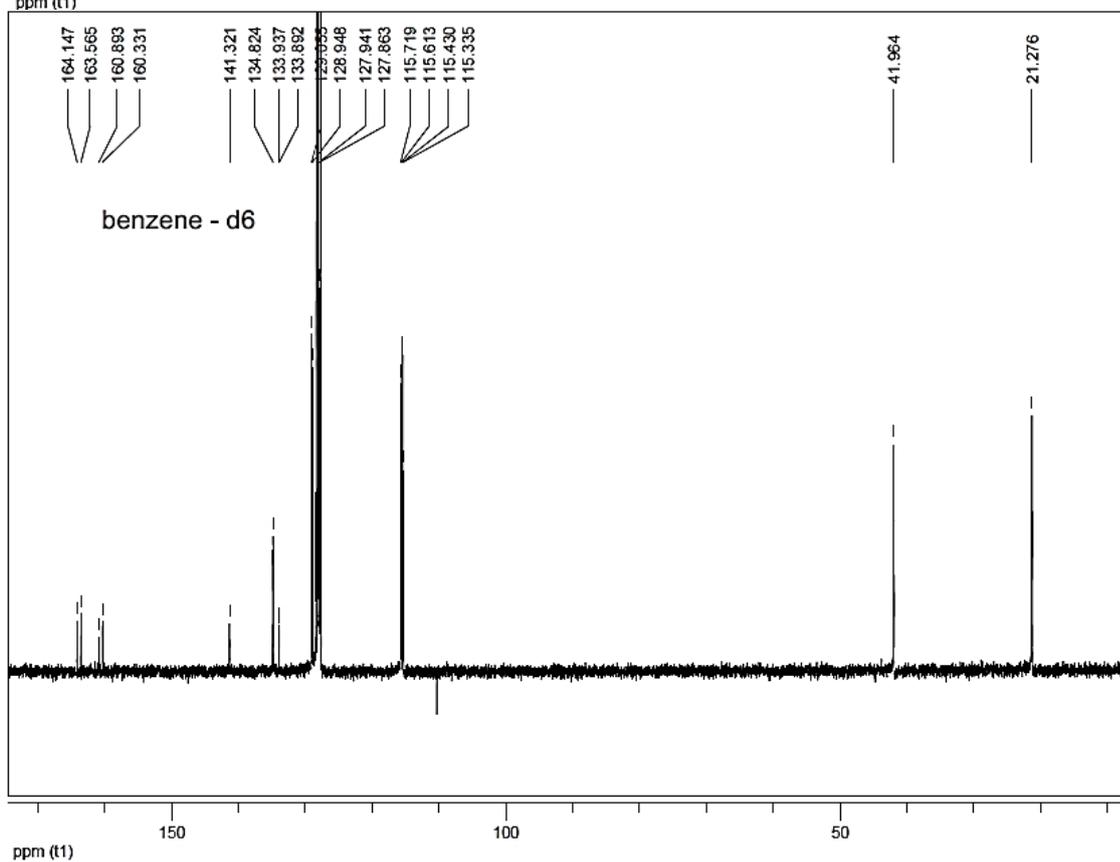
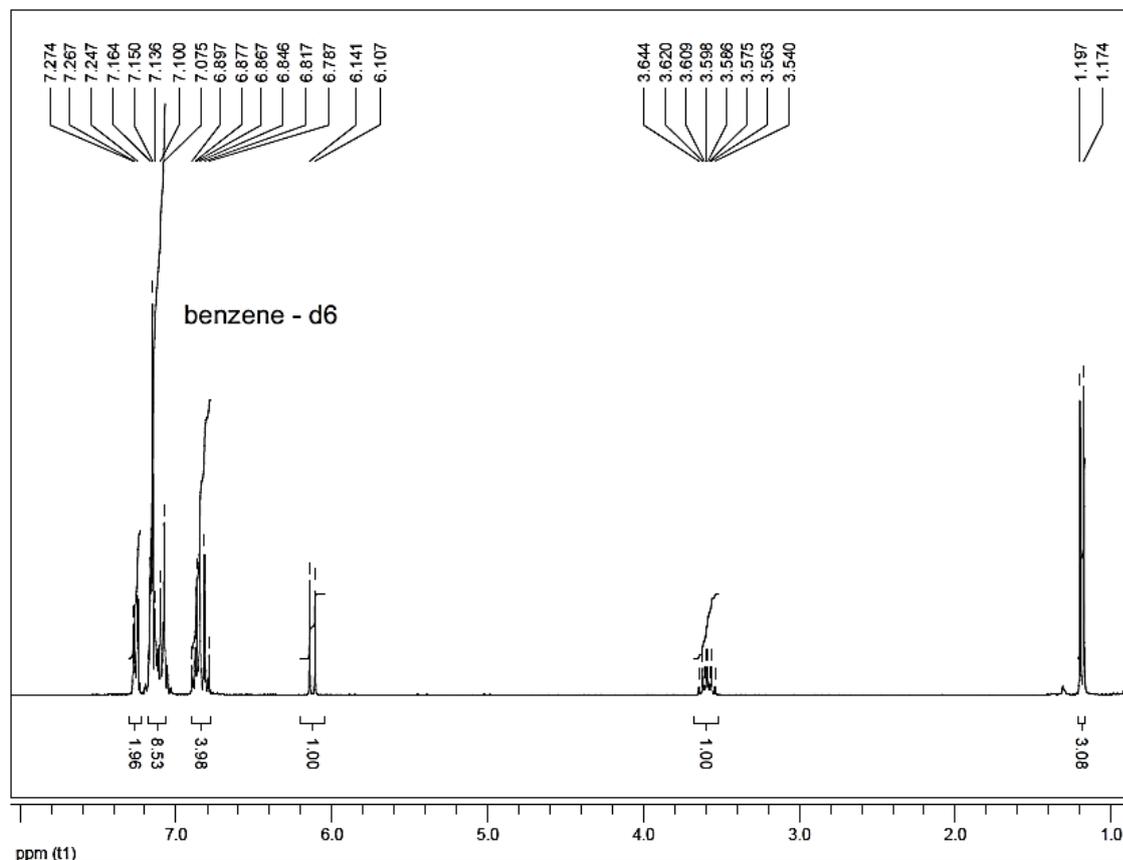
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

1a:



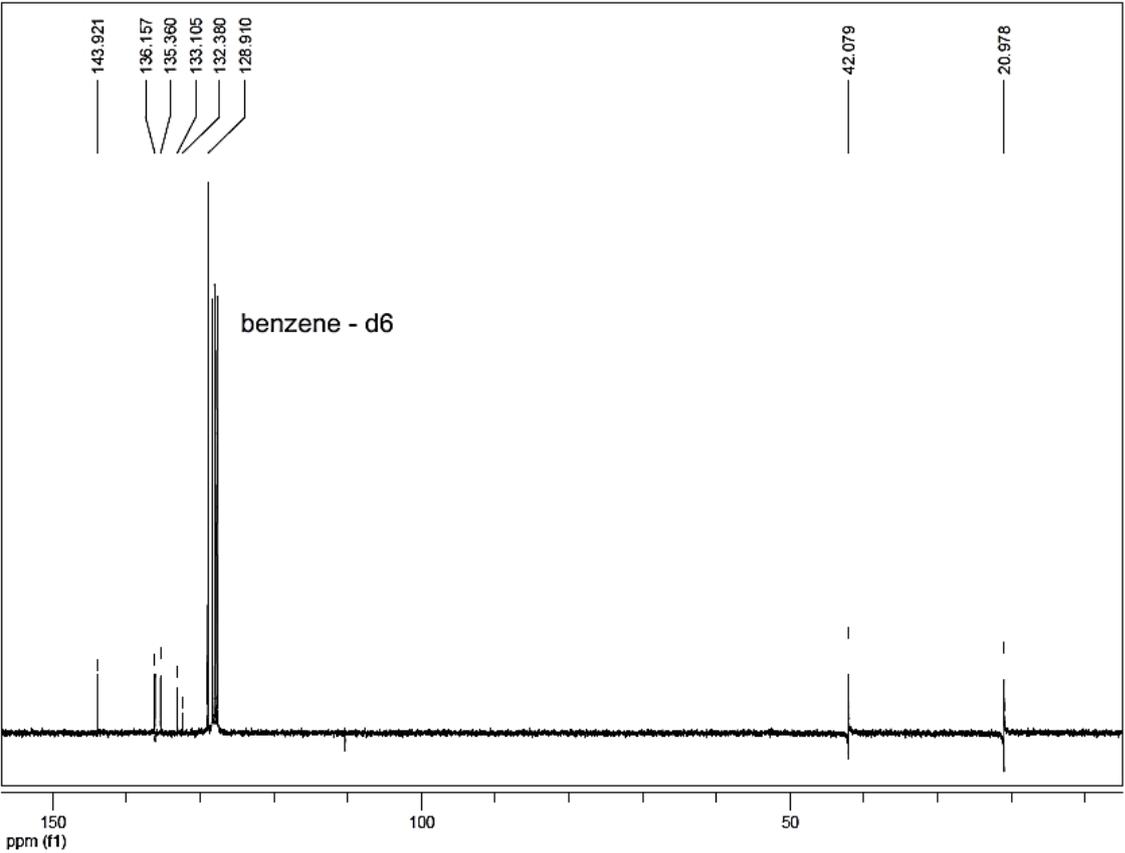
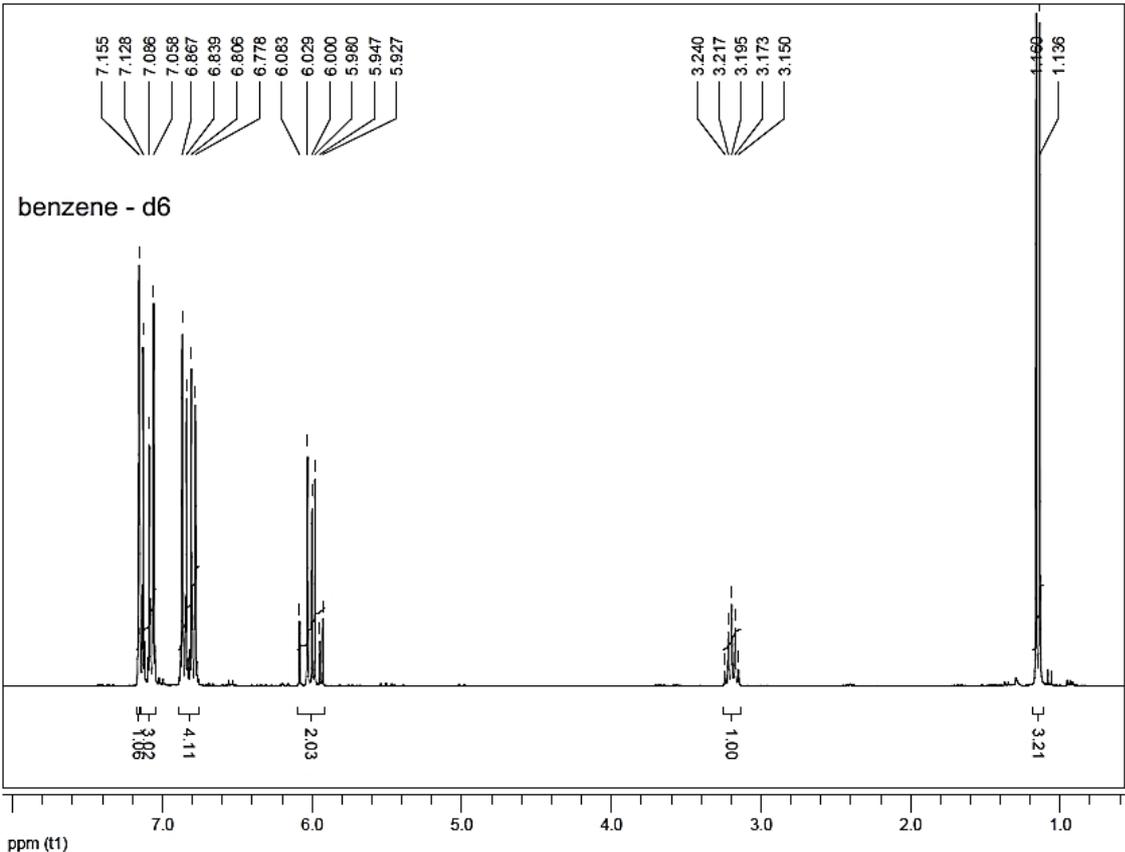
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

1b:



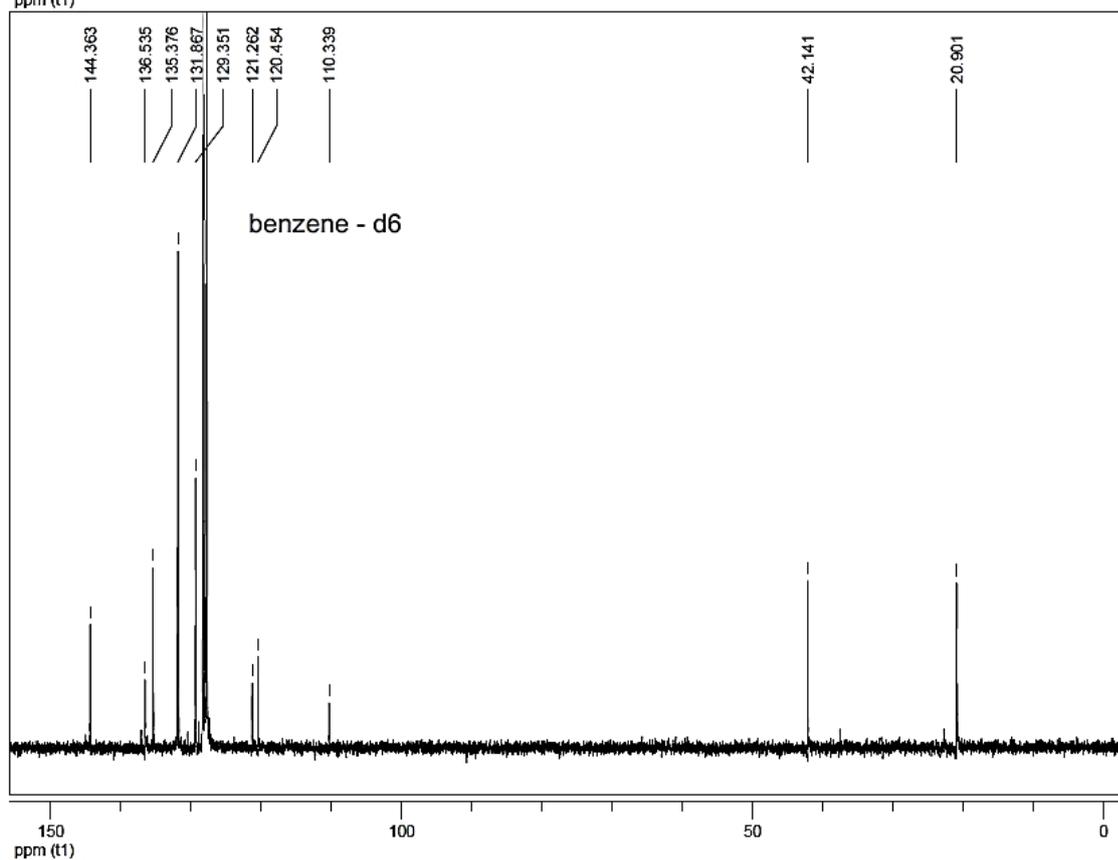
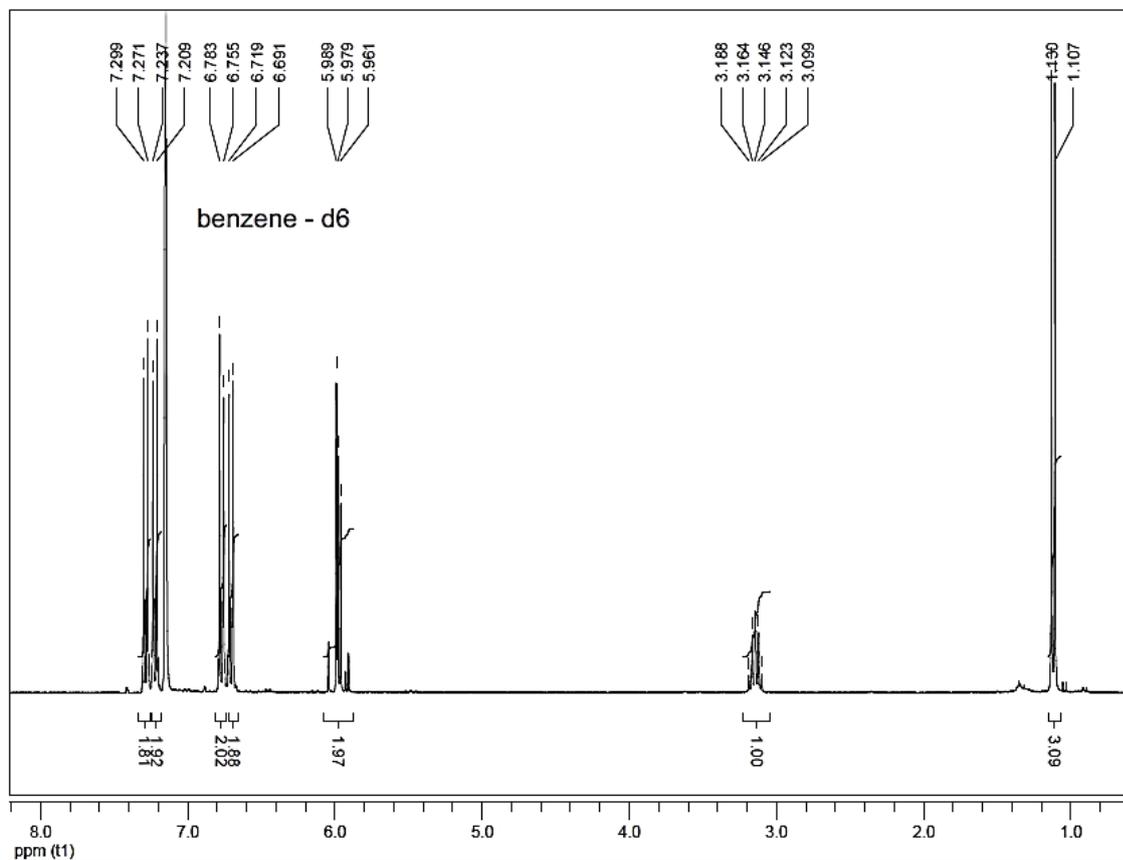
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

1c:



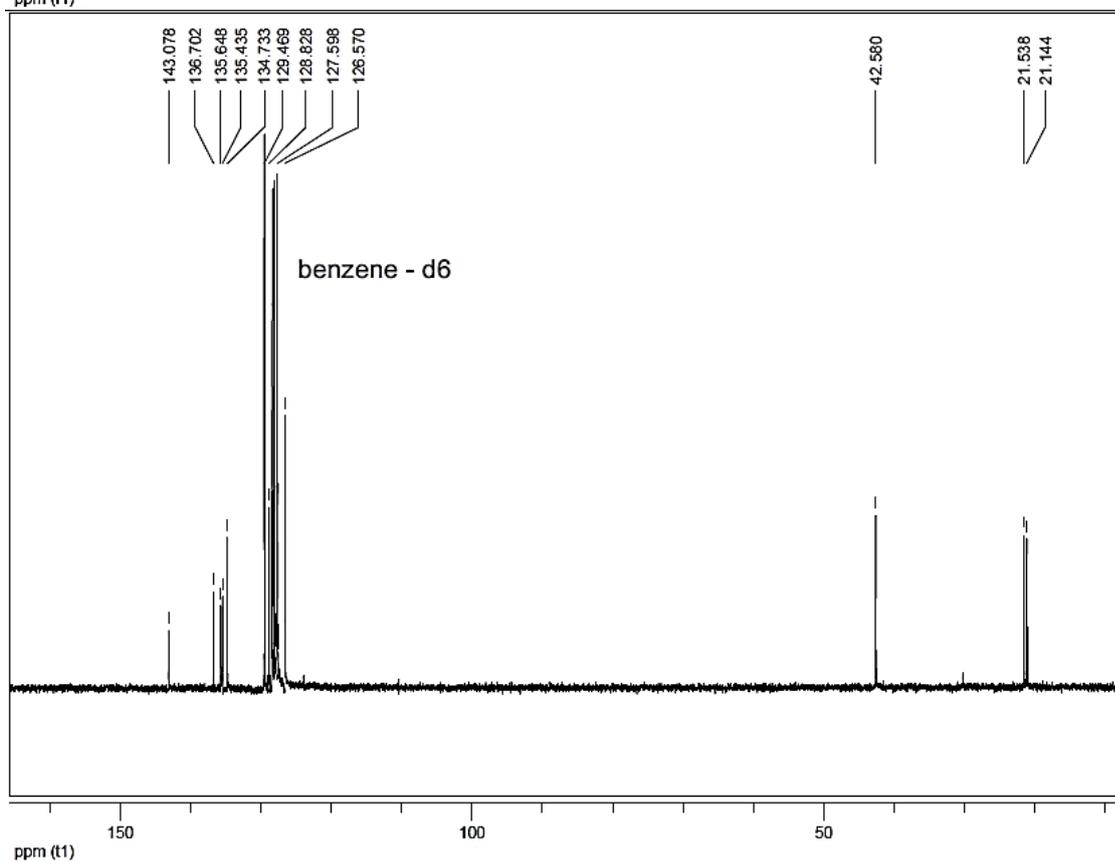
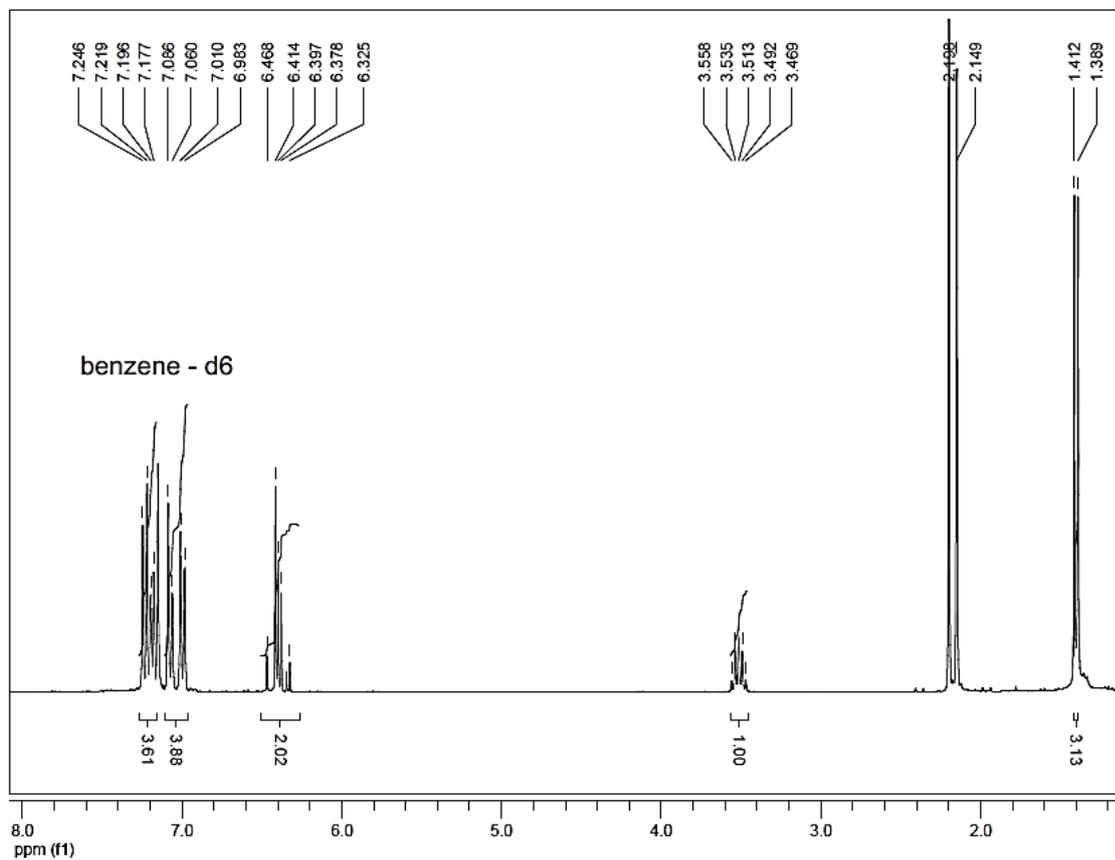
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

1d:



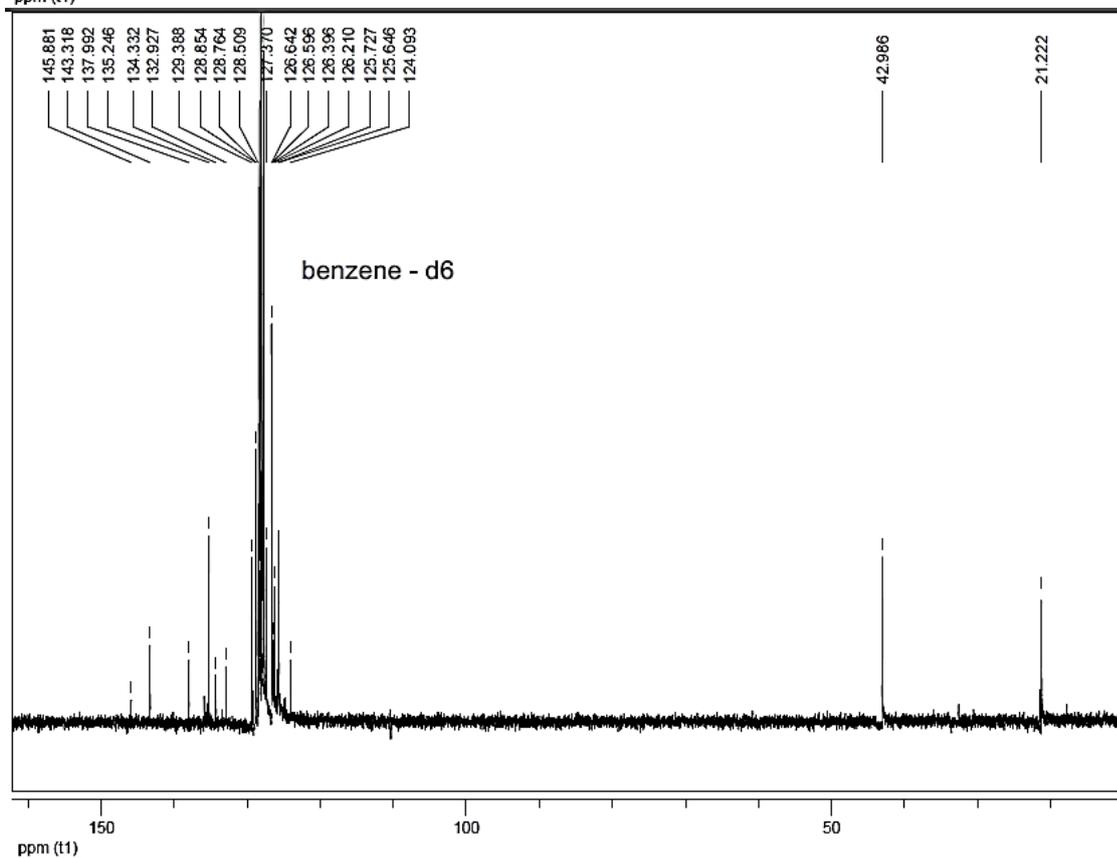
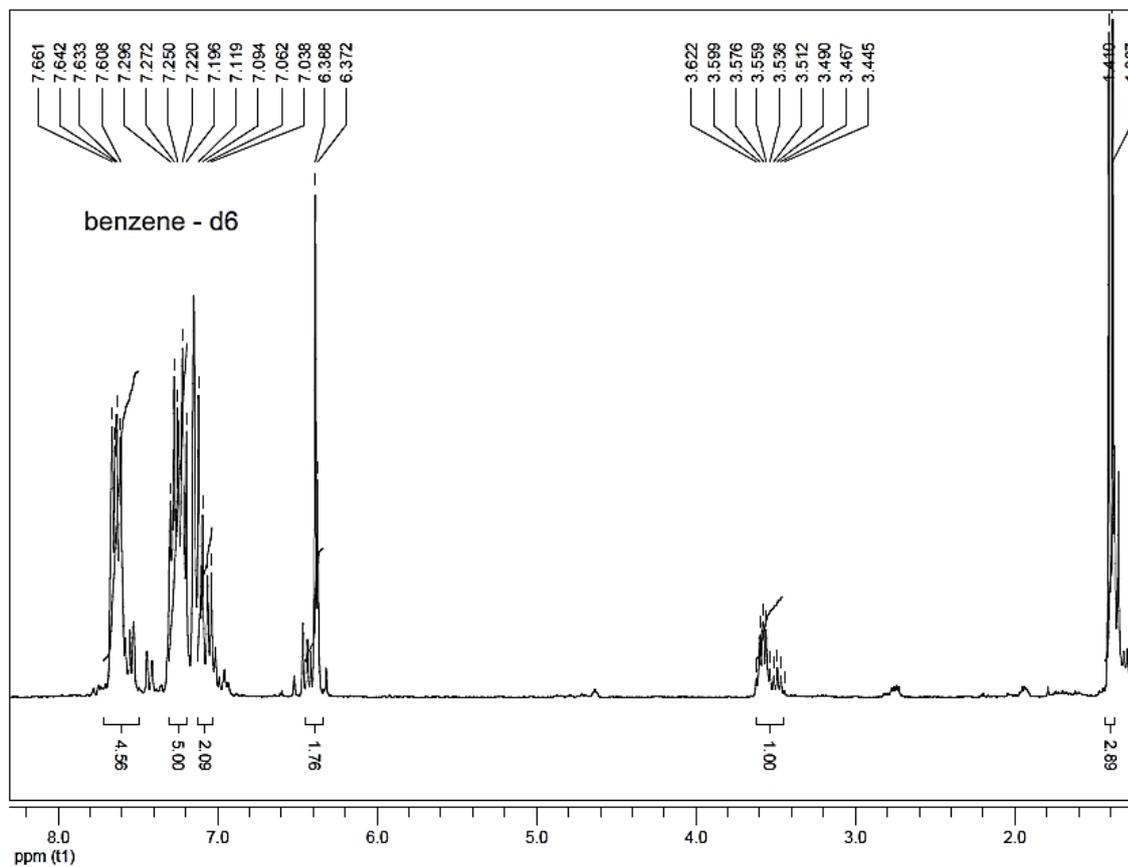
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

1e:



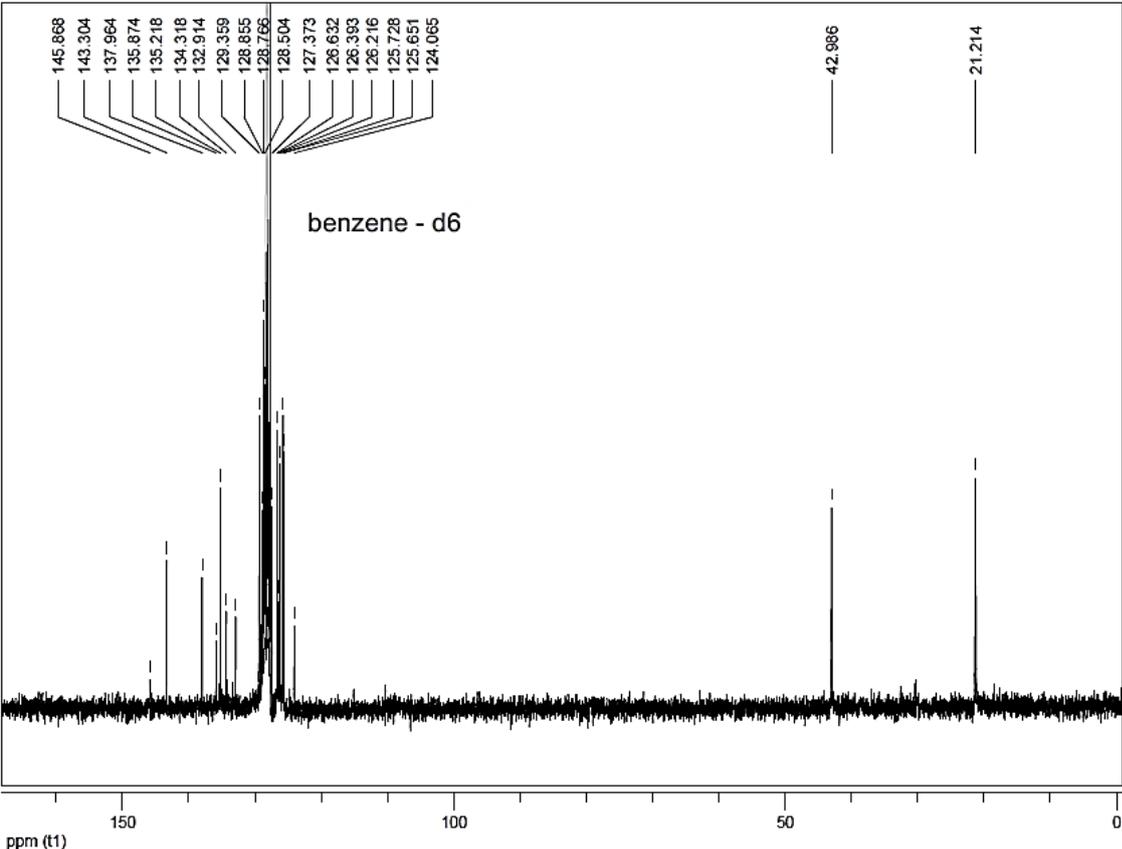
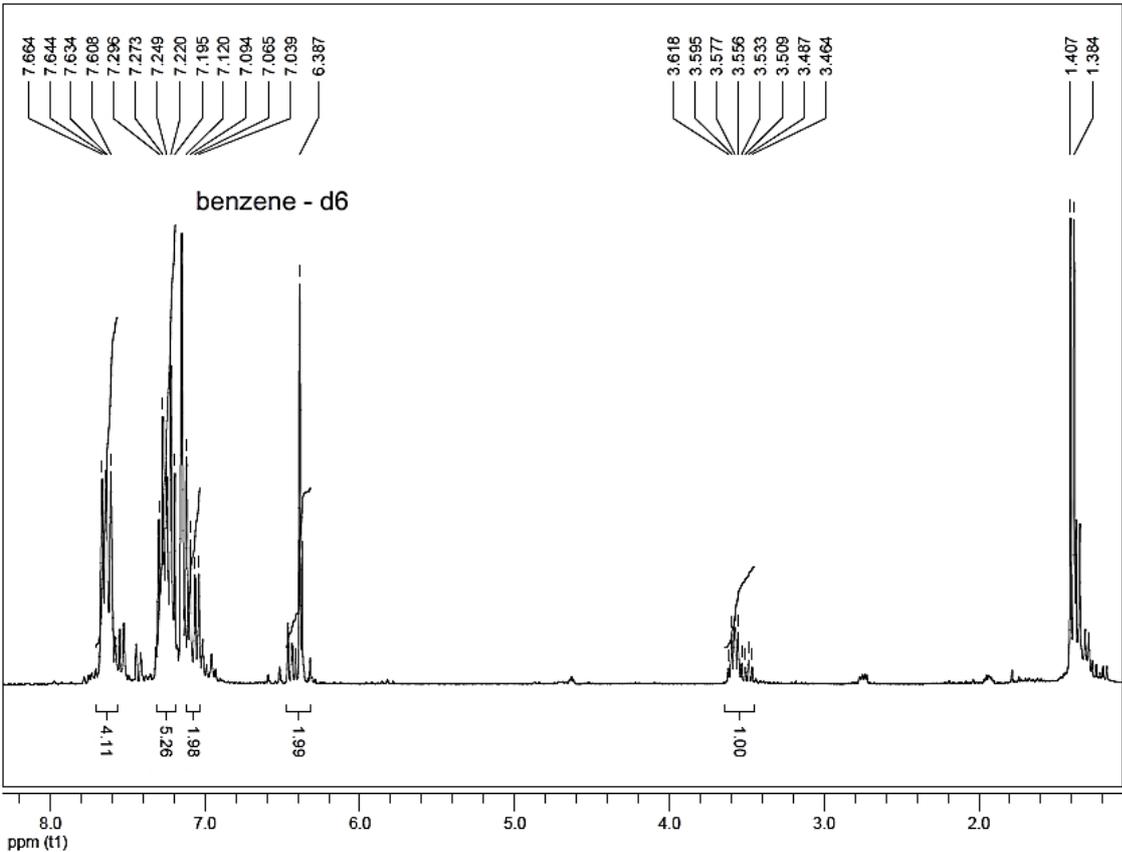
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

2a:



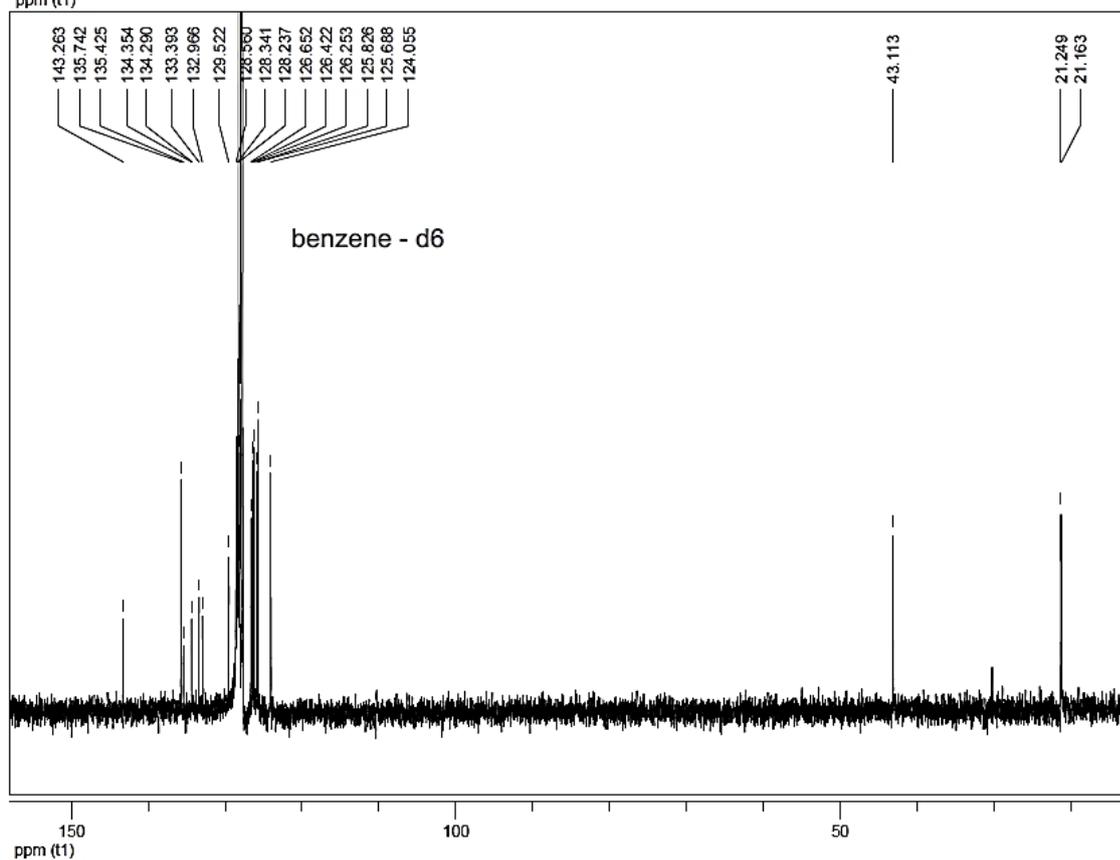
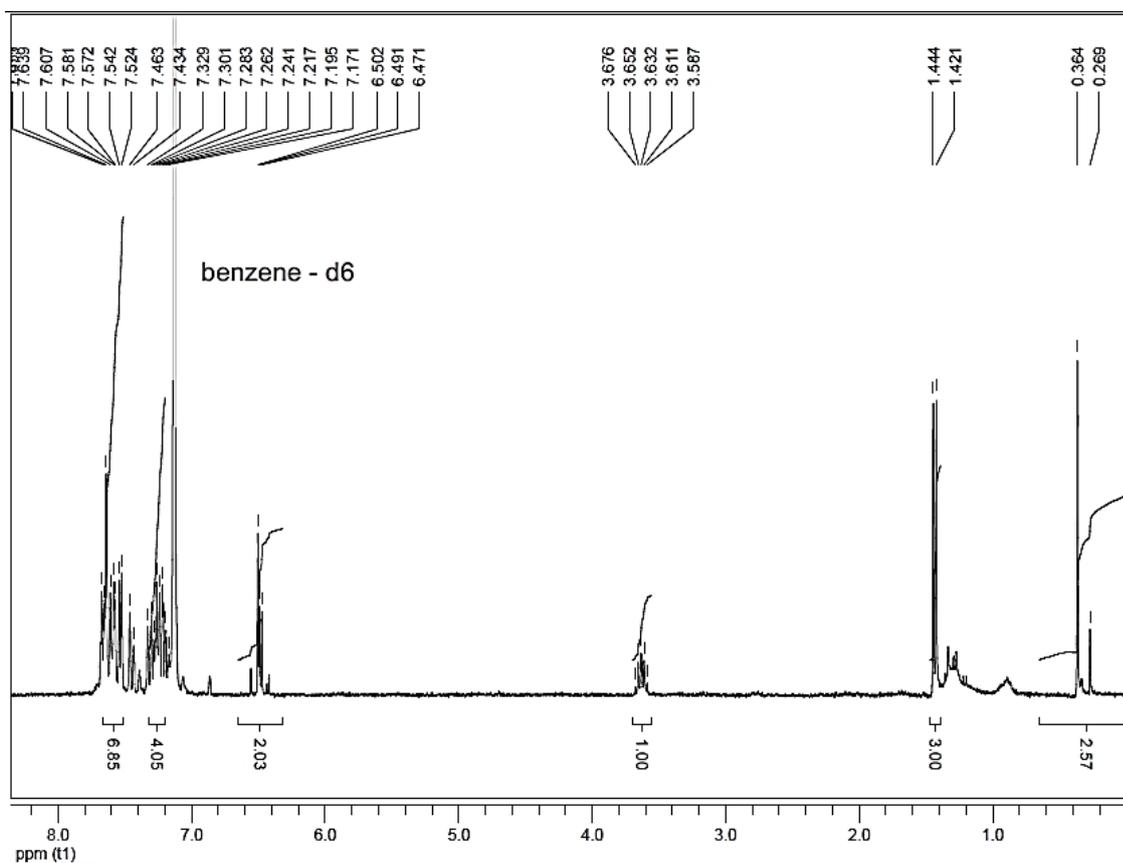
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

2b:



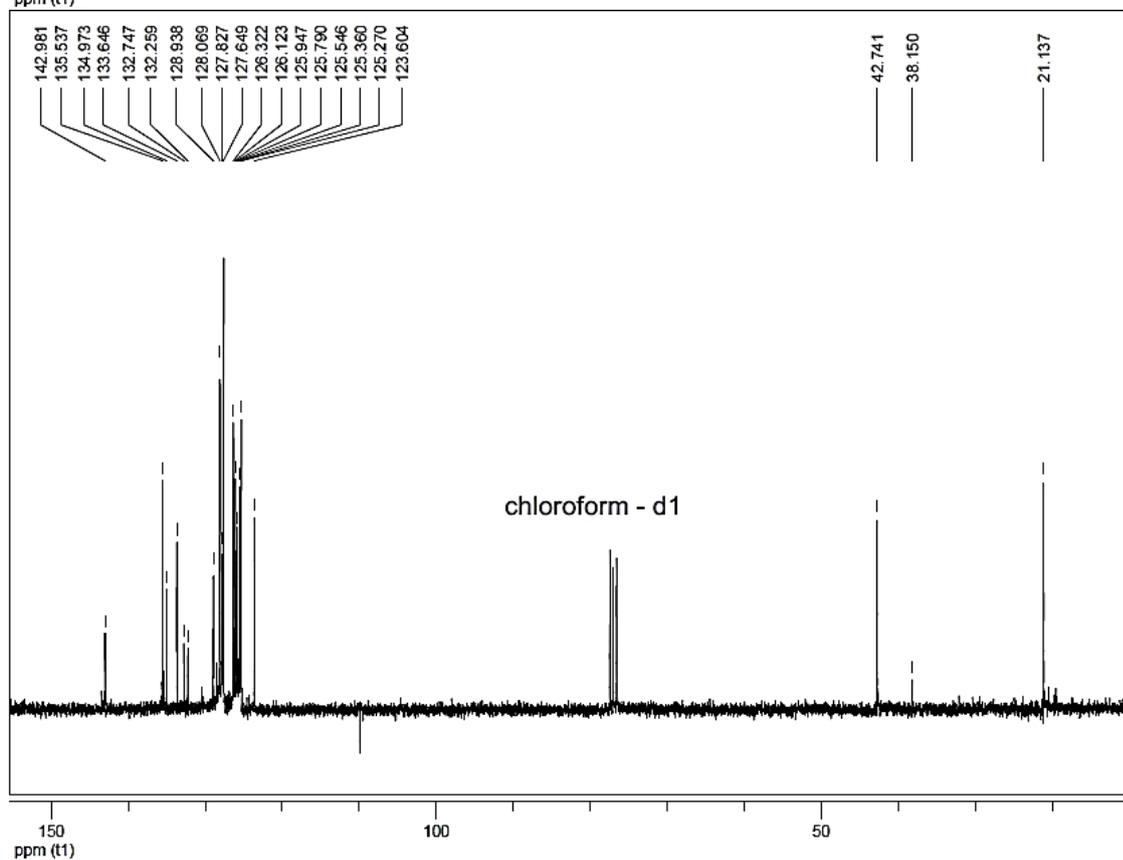
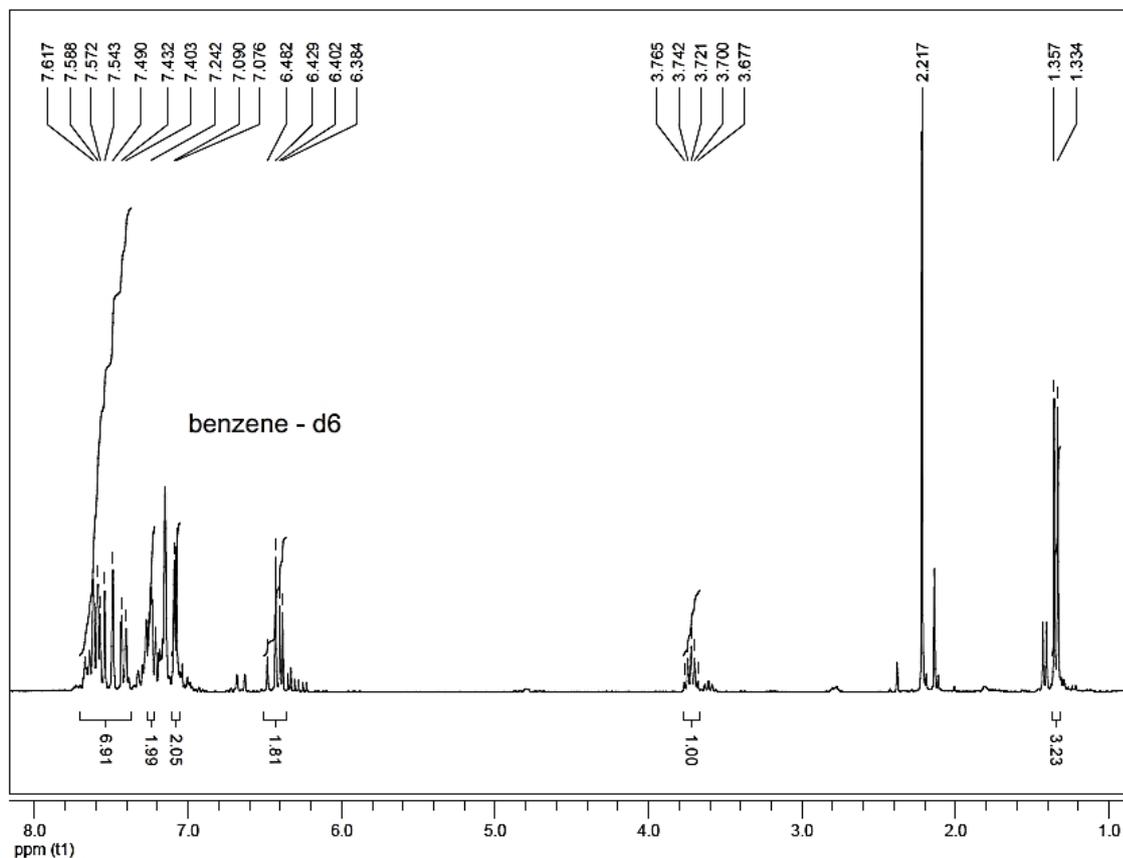
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

2c:



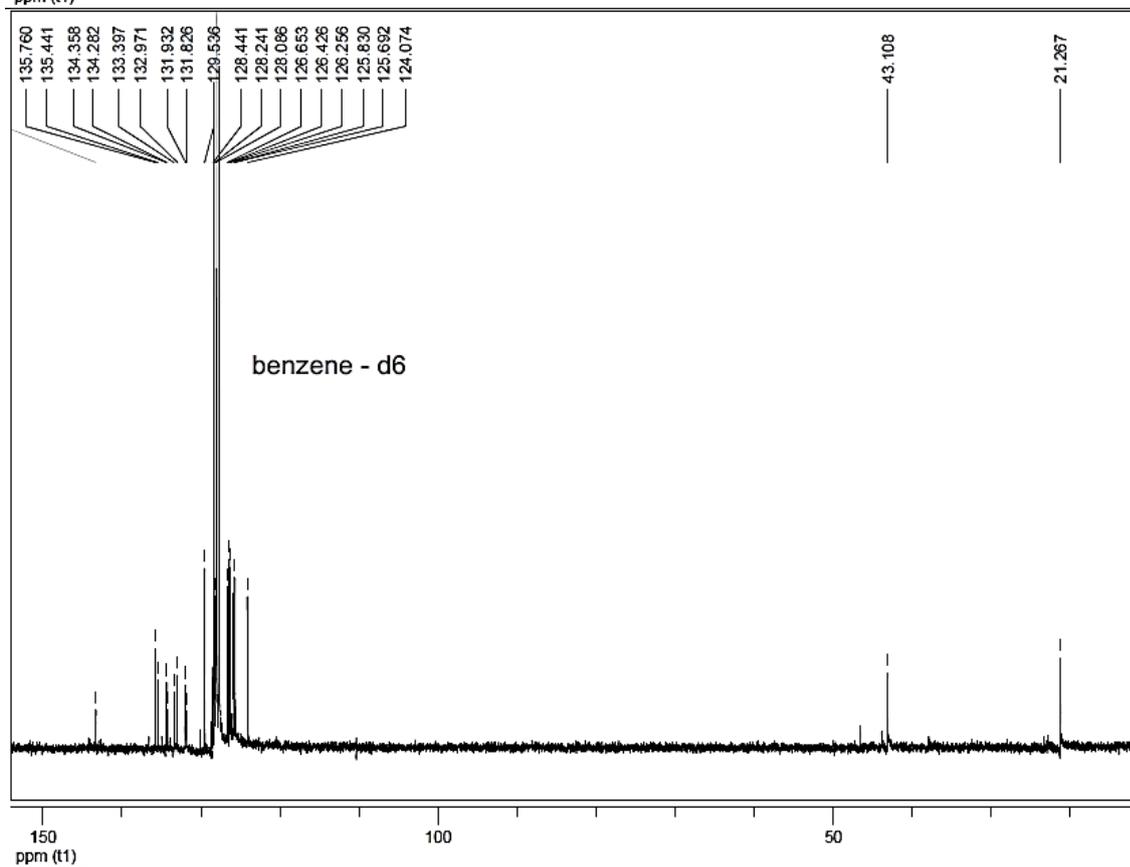
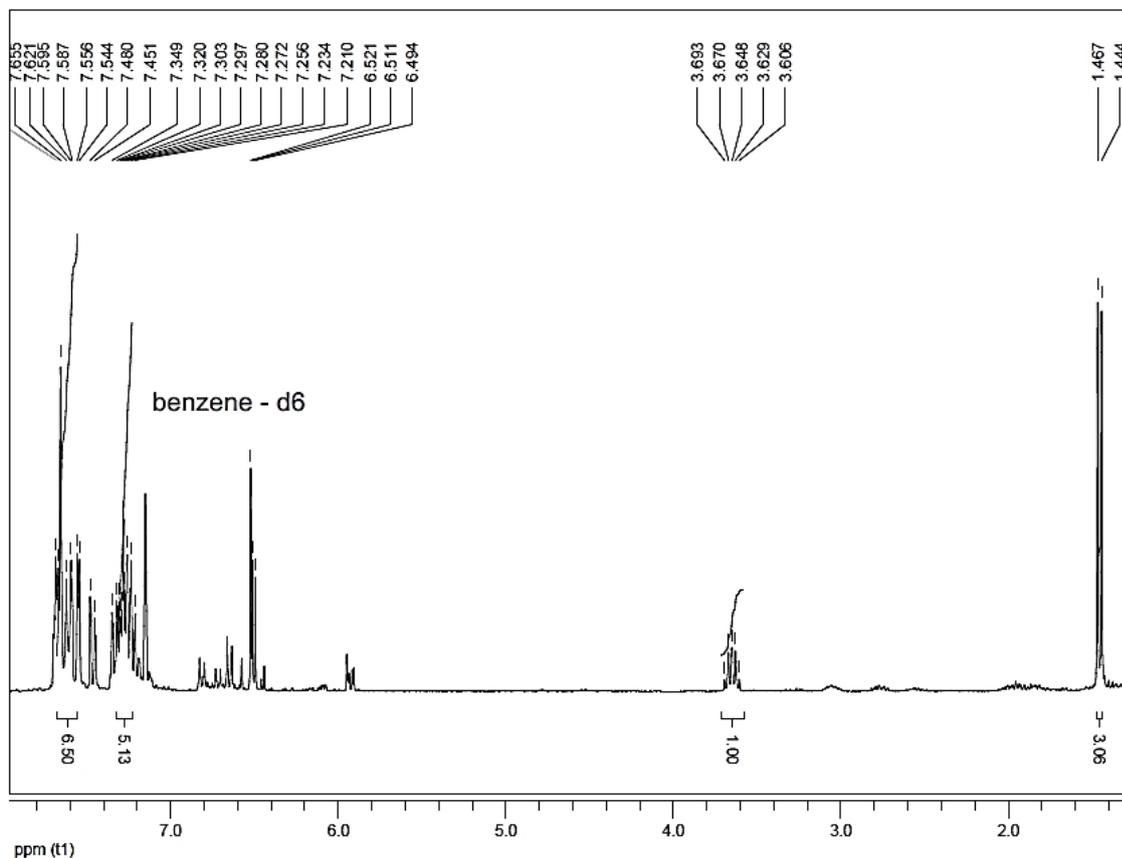
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

2d:



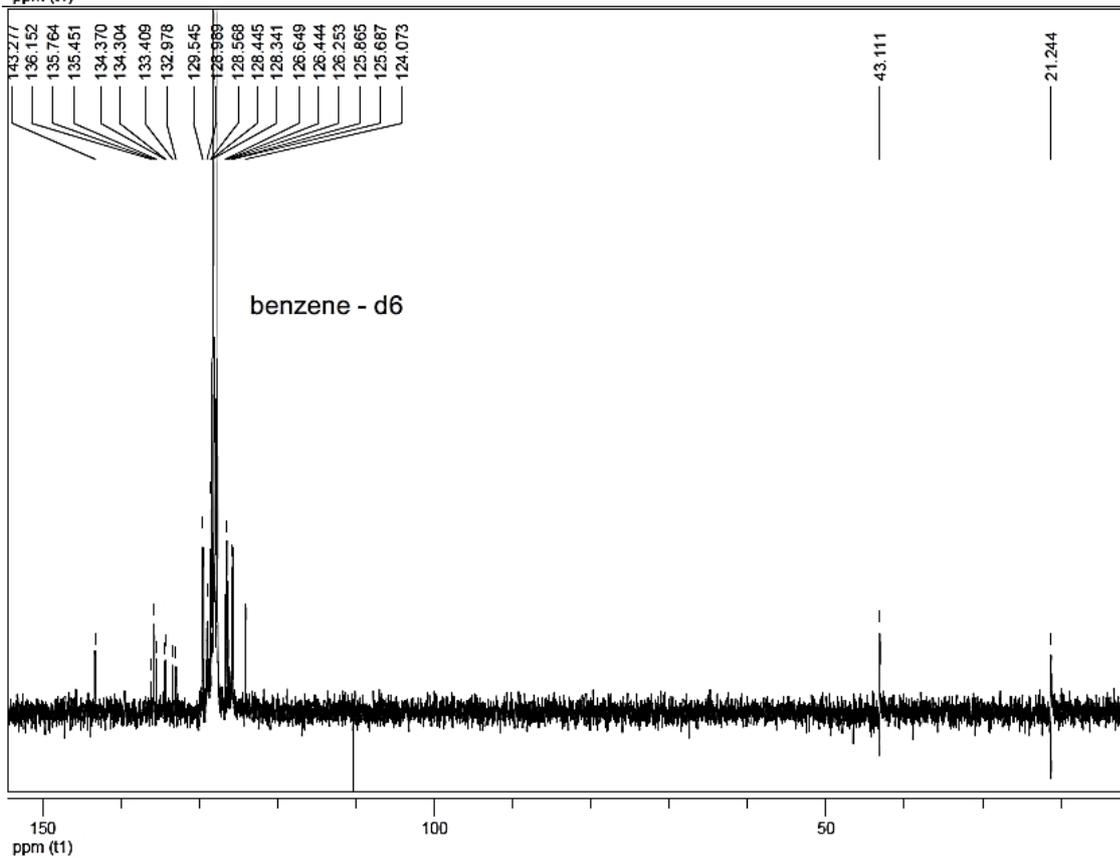
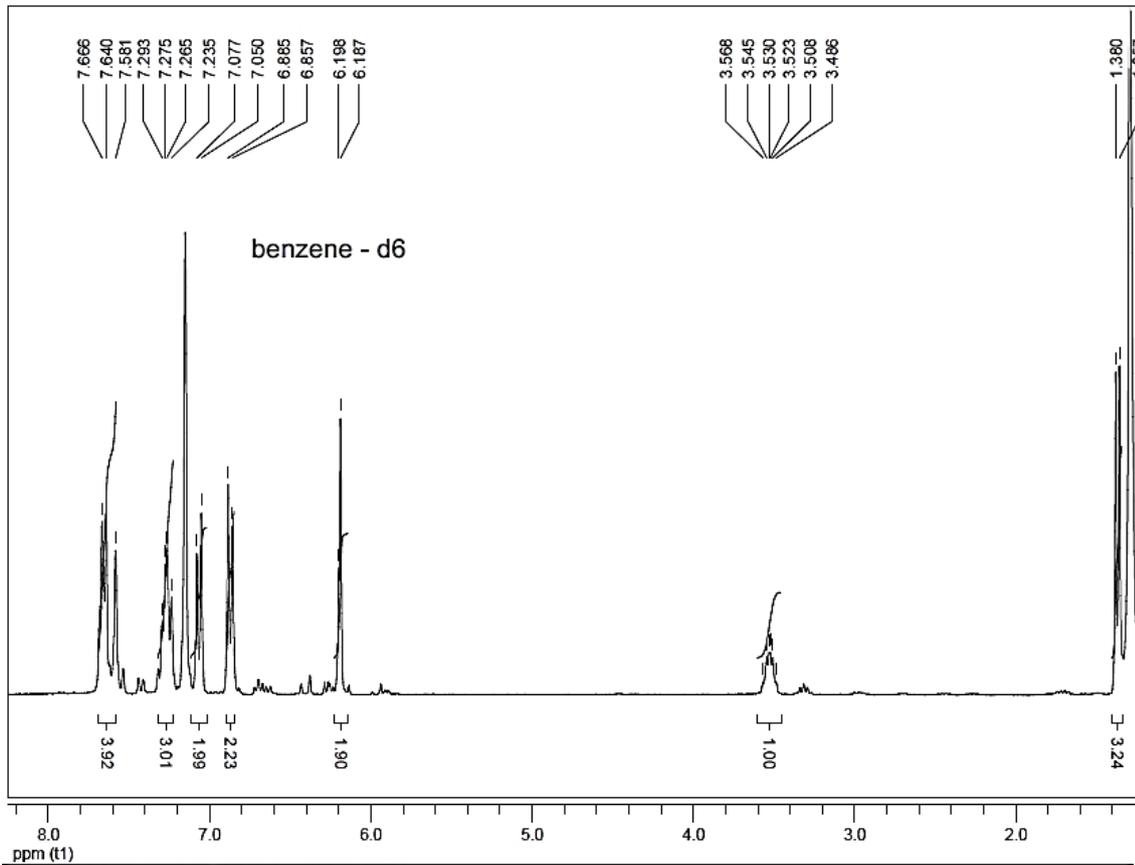
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

2e:



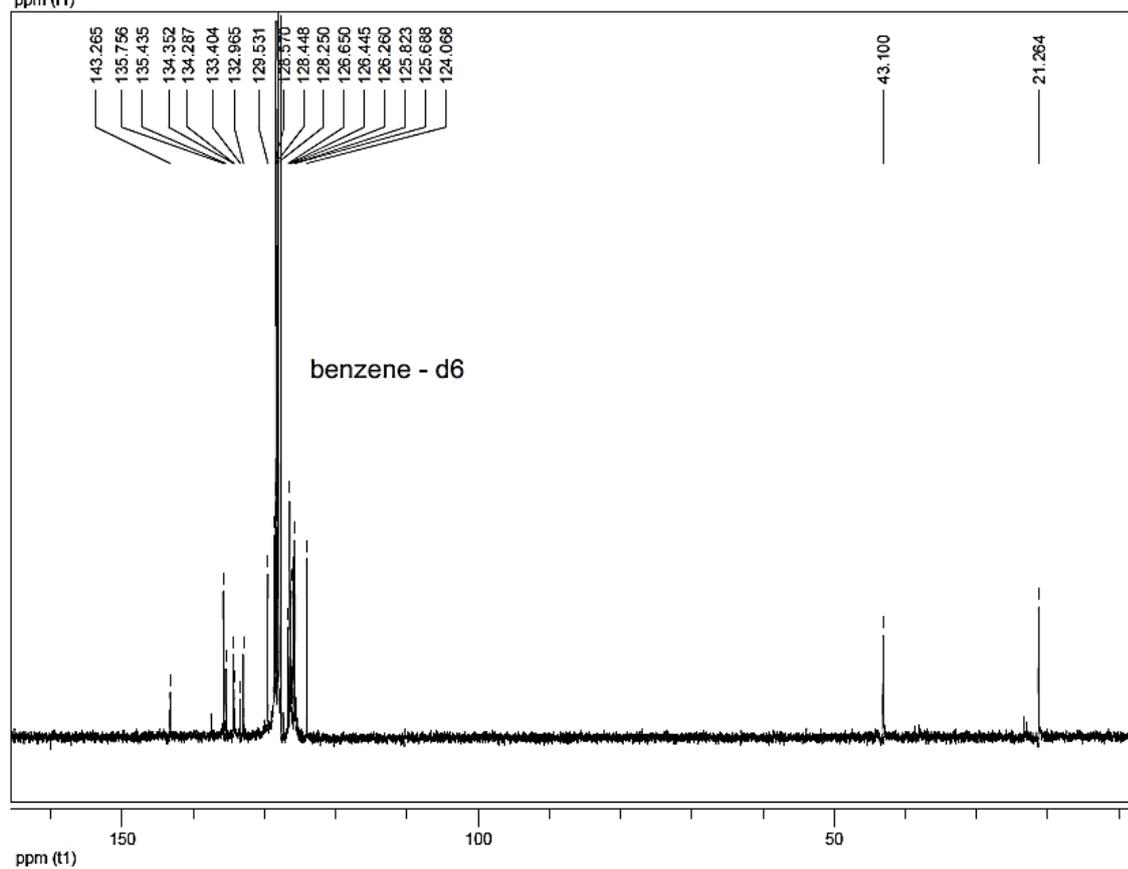
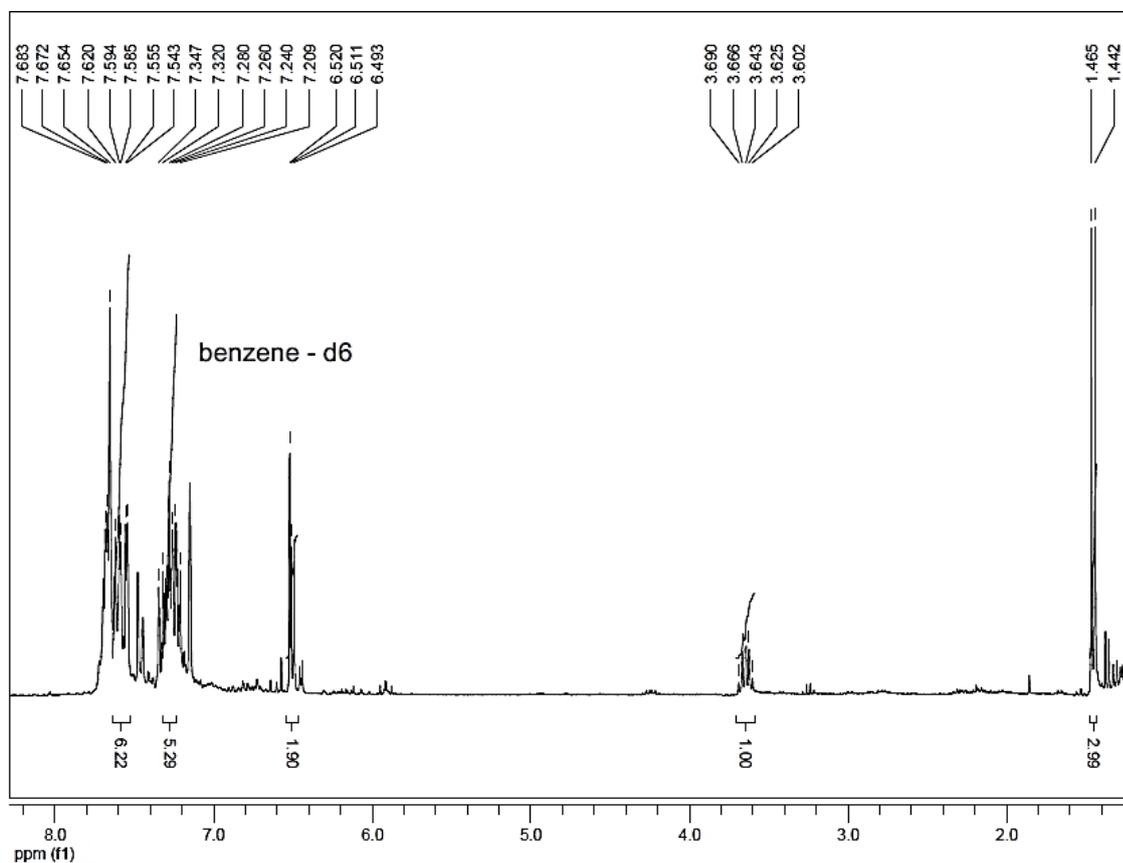
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

2f:



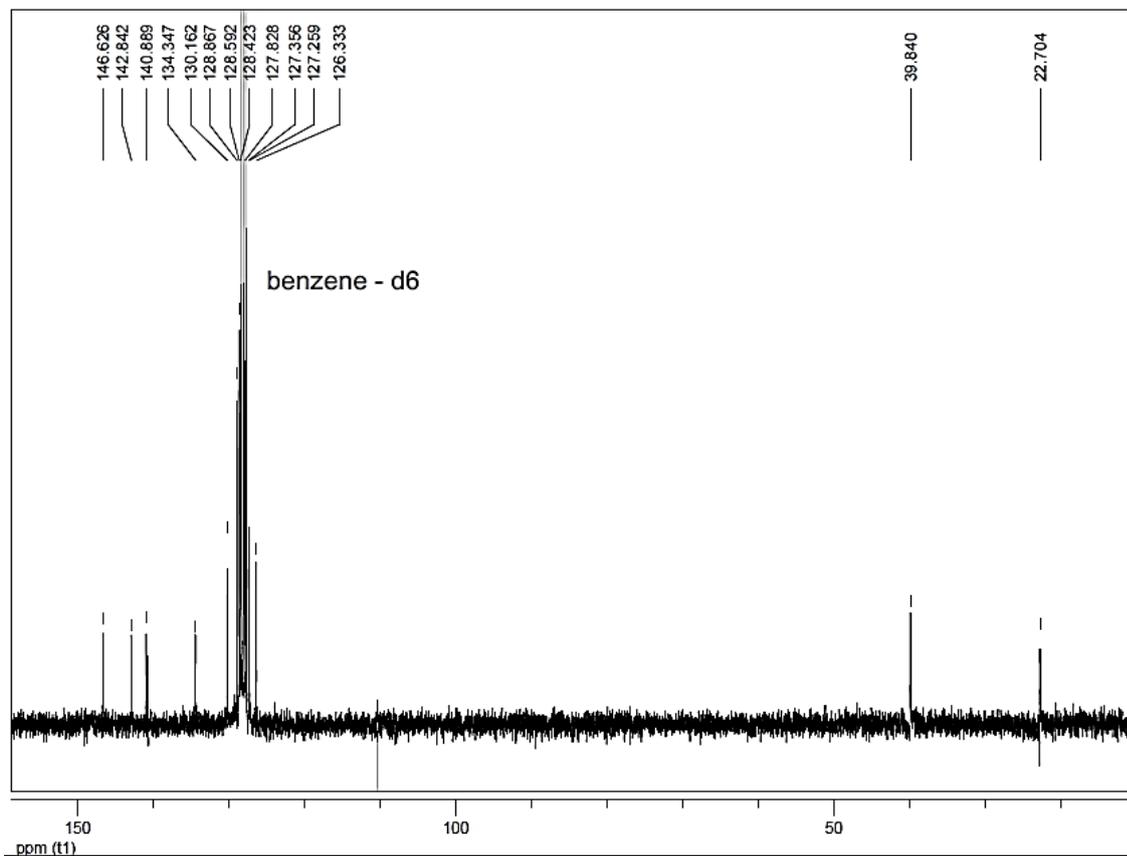
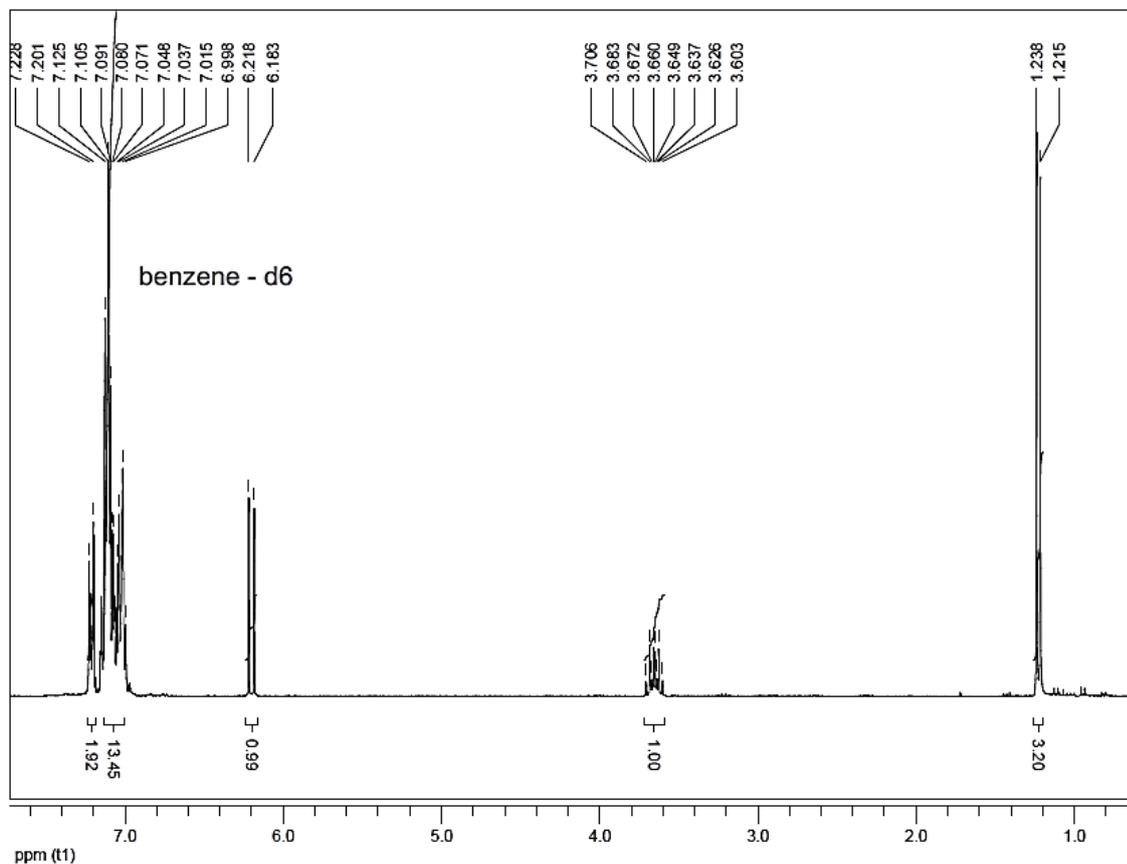
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

2g:



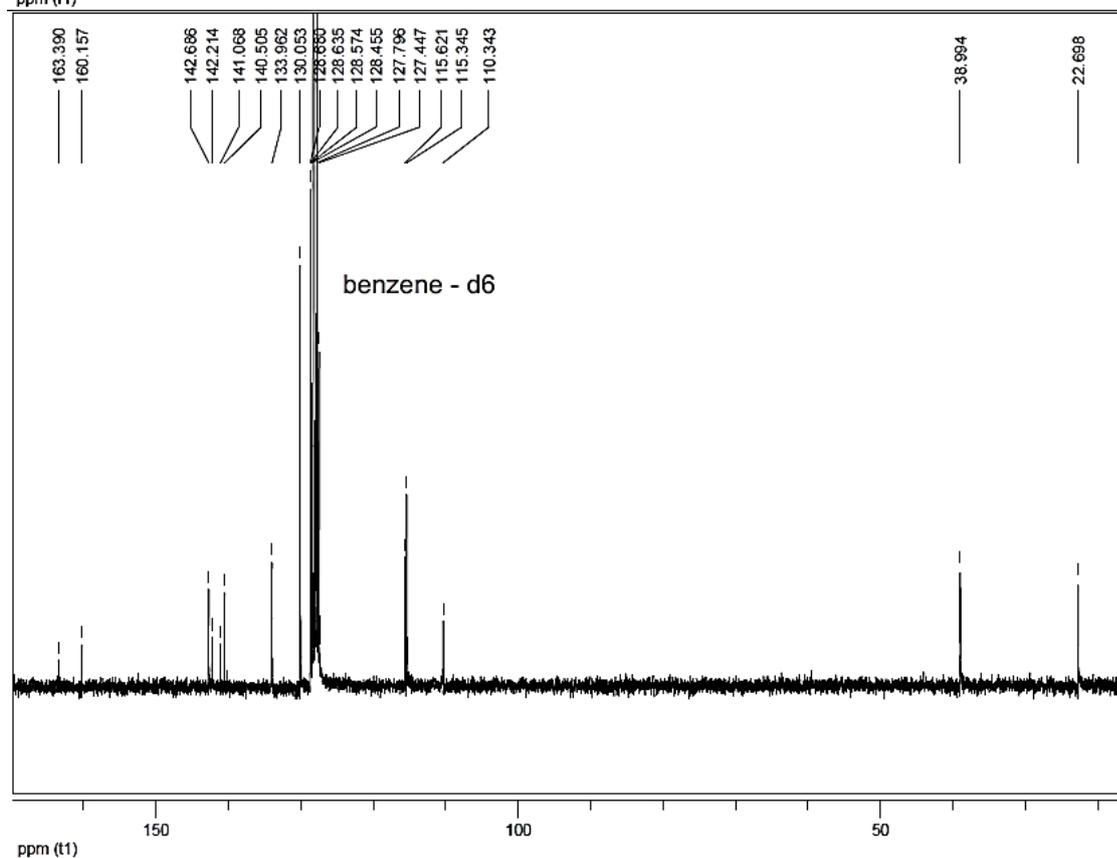
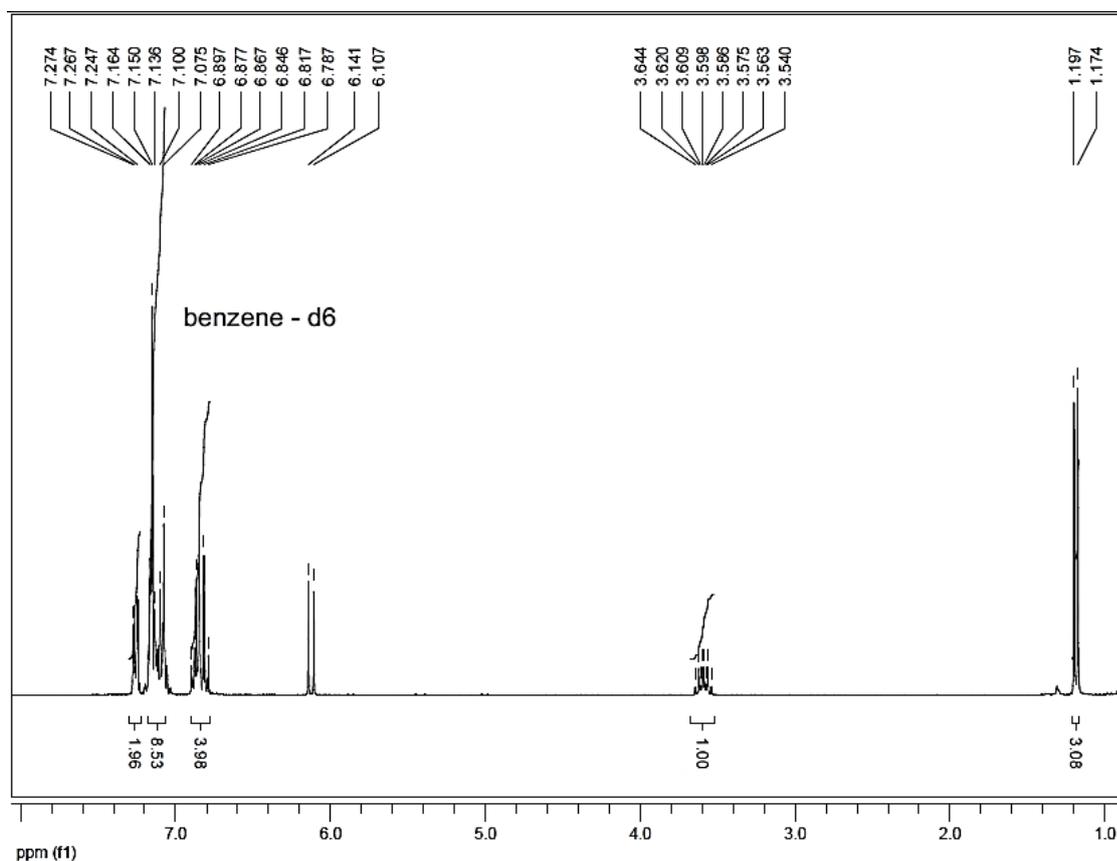
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

3a:



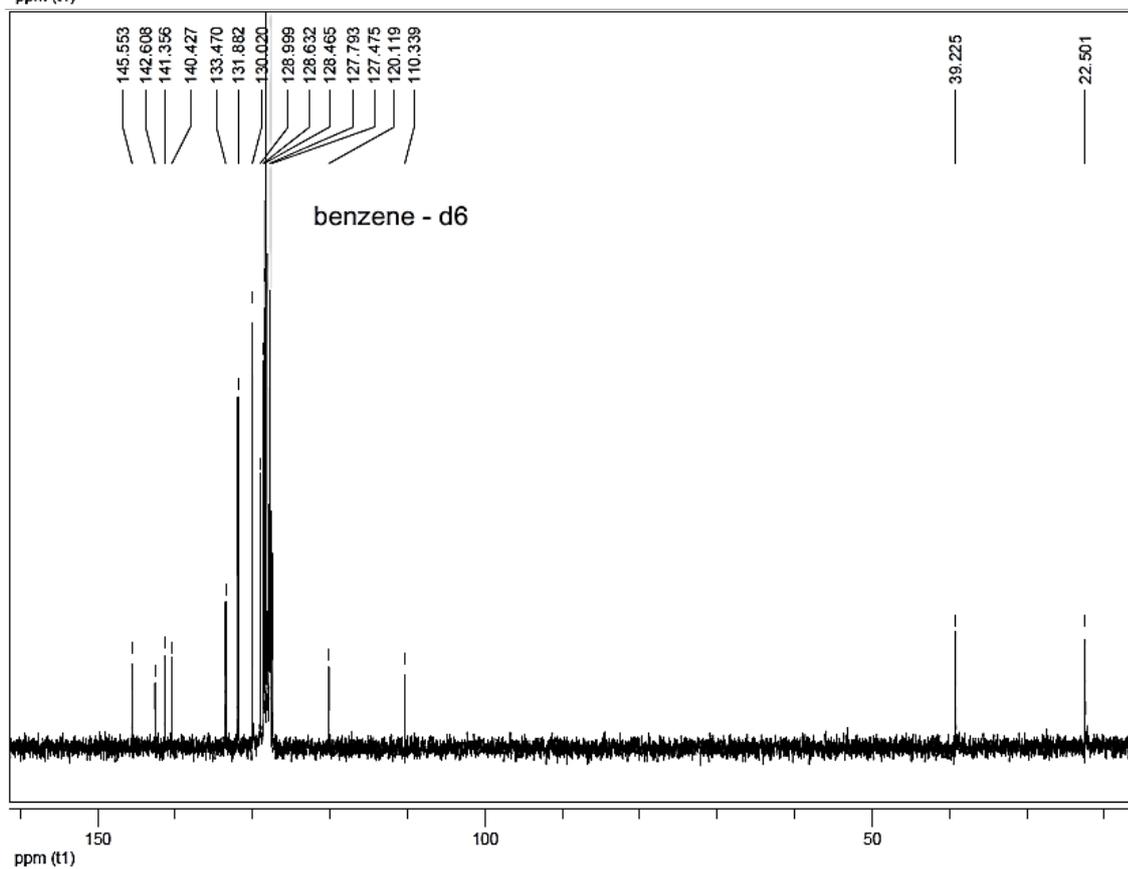
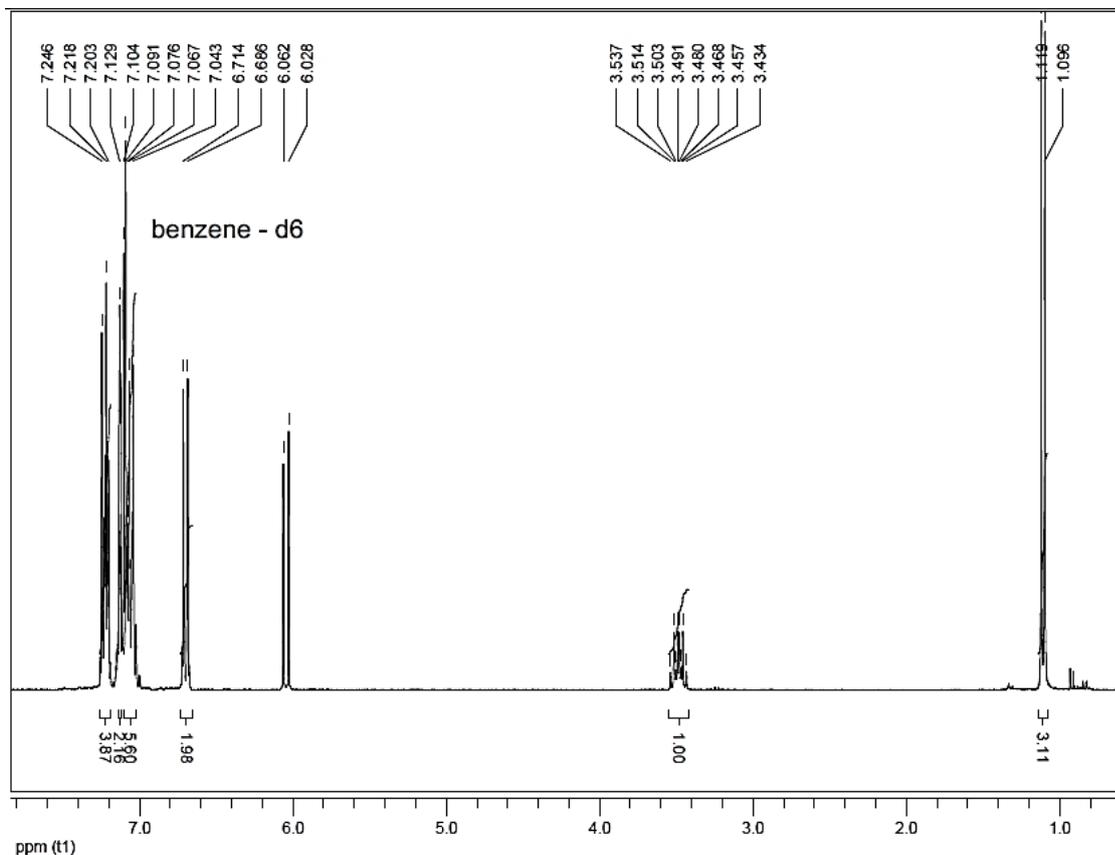
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

3b:



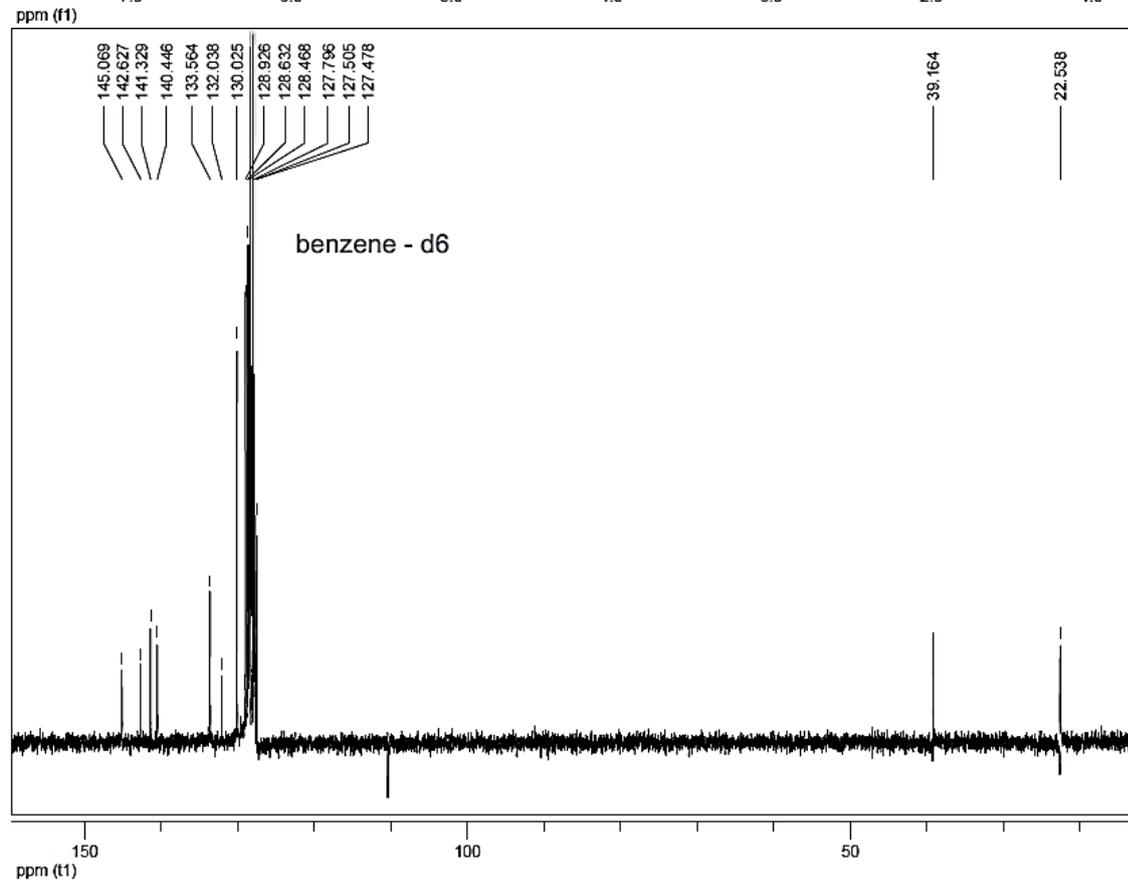
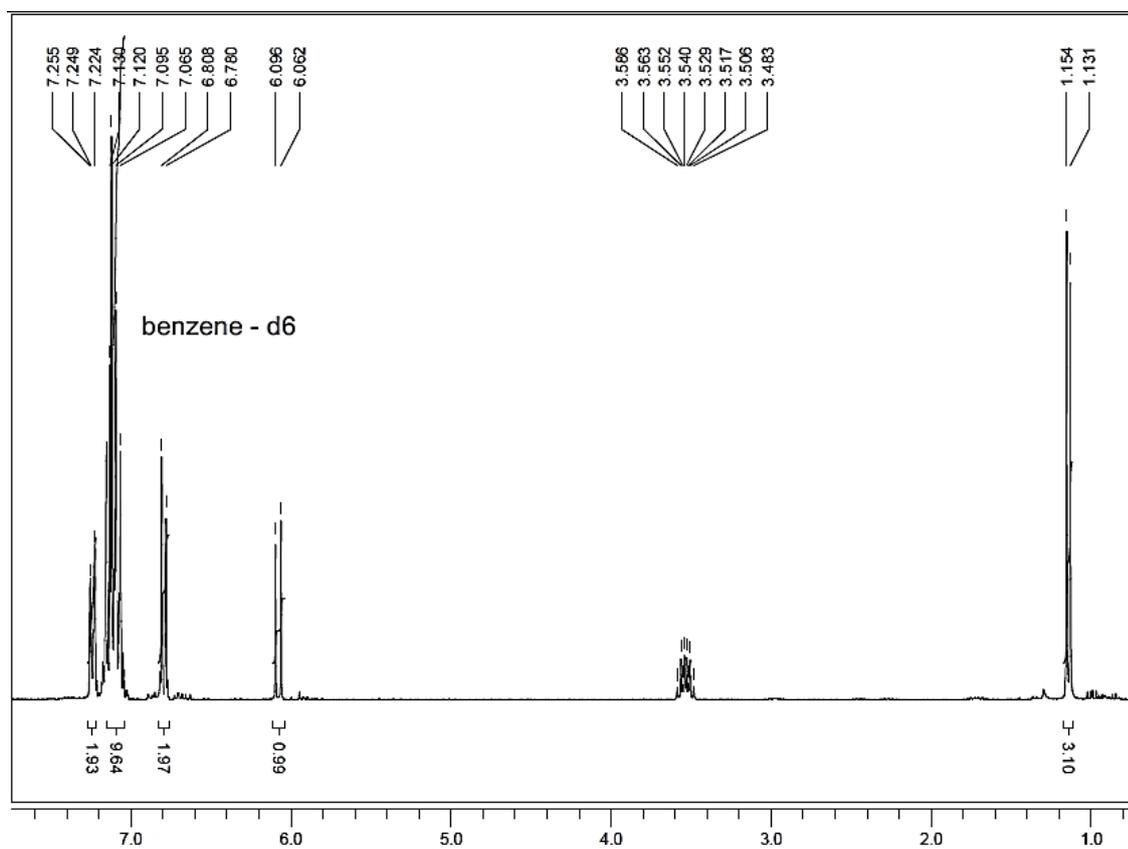
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

3c:



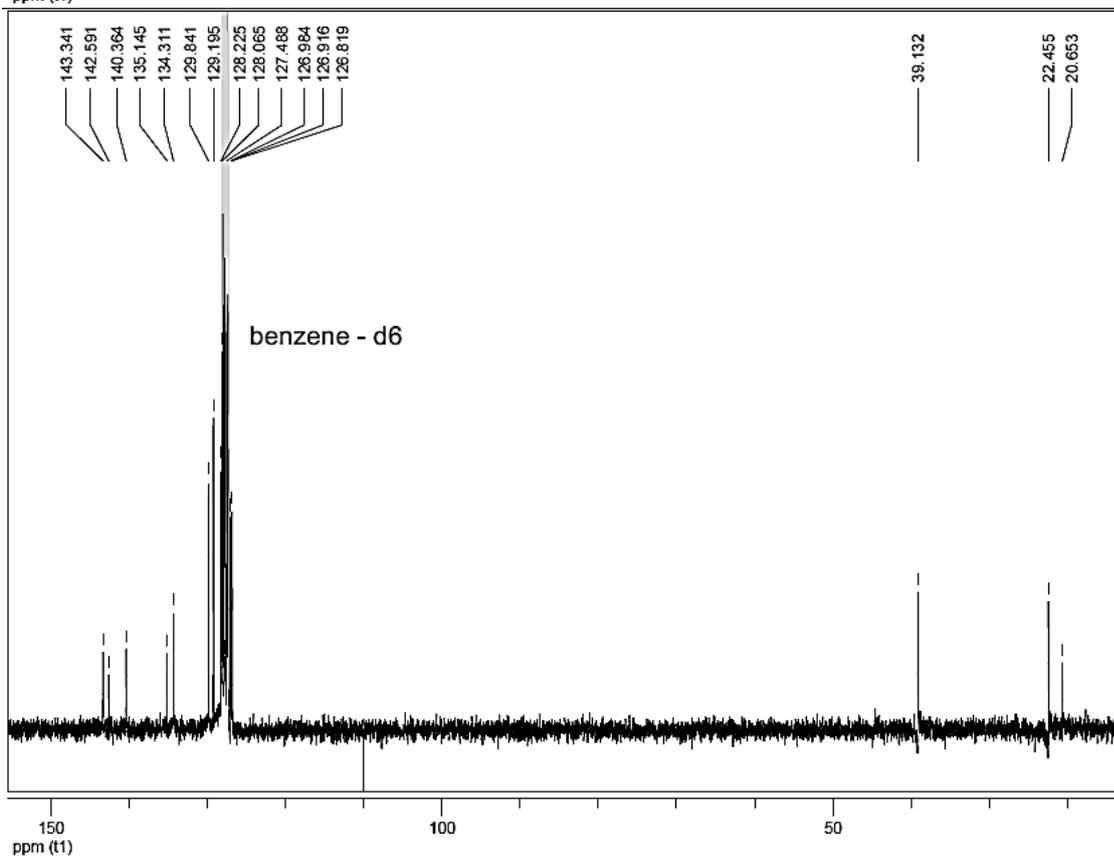
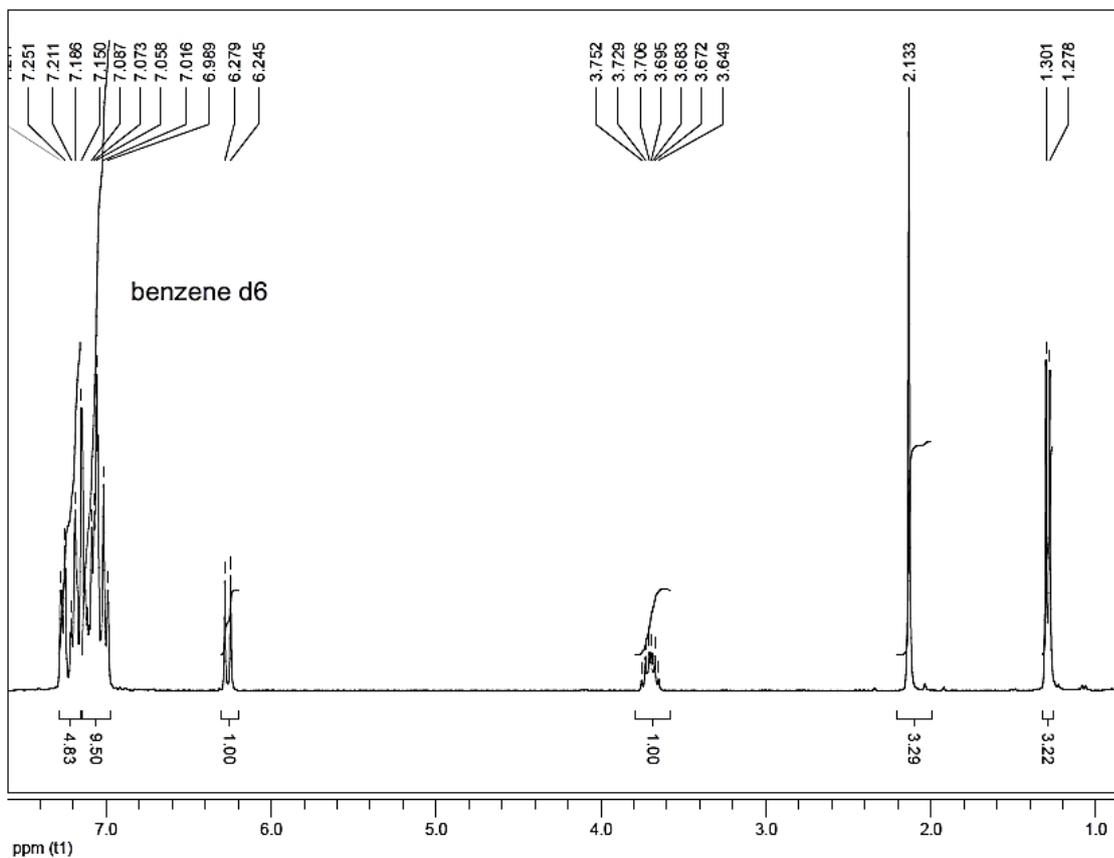
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

3d:



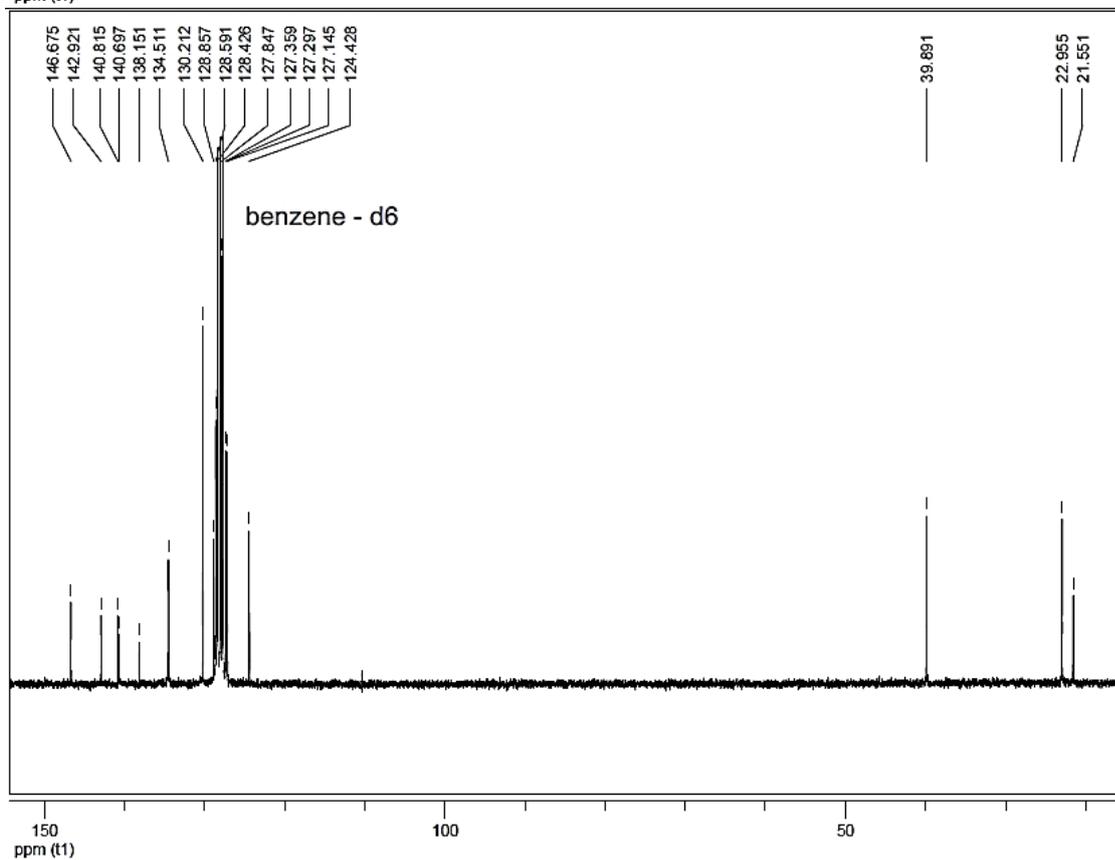
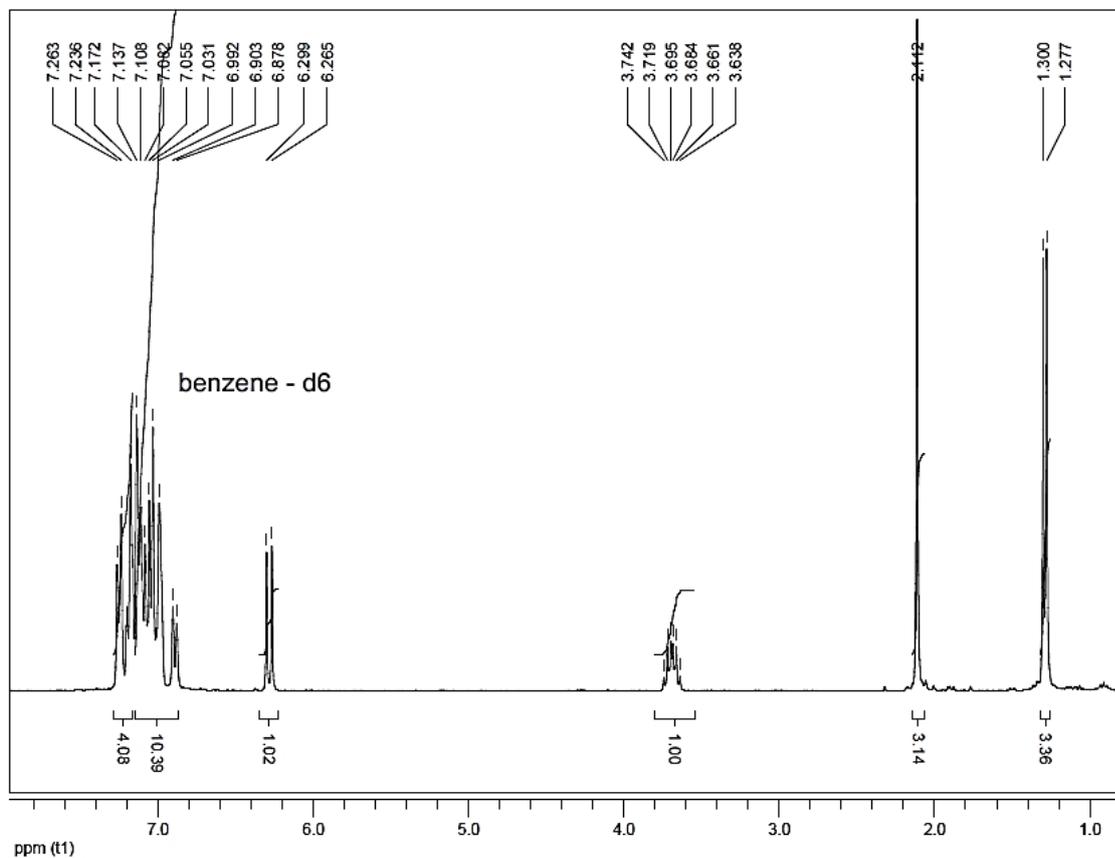
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

3e:



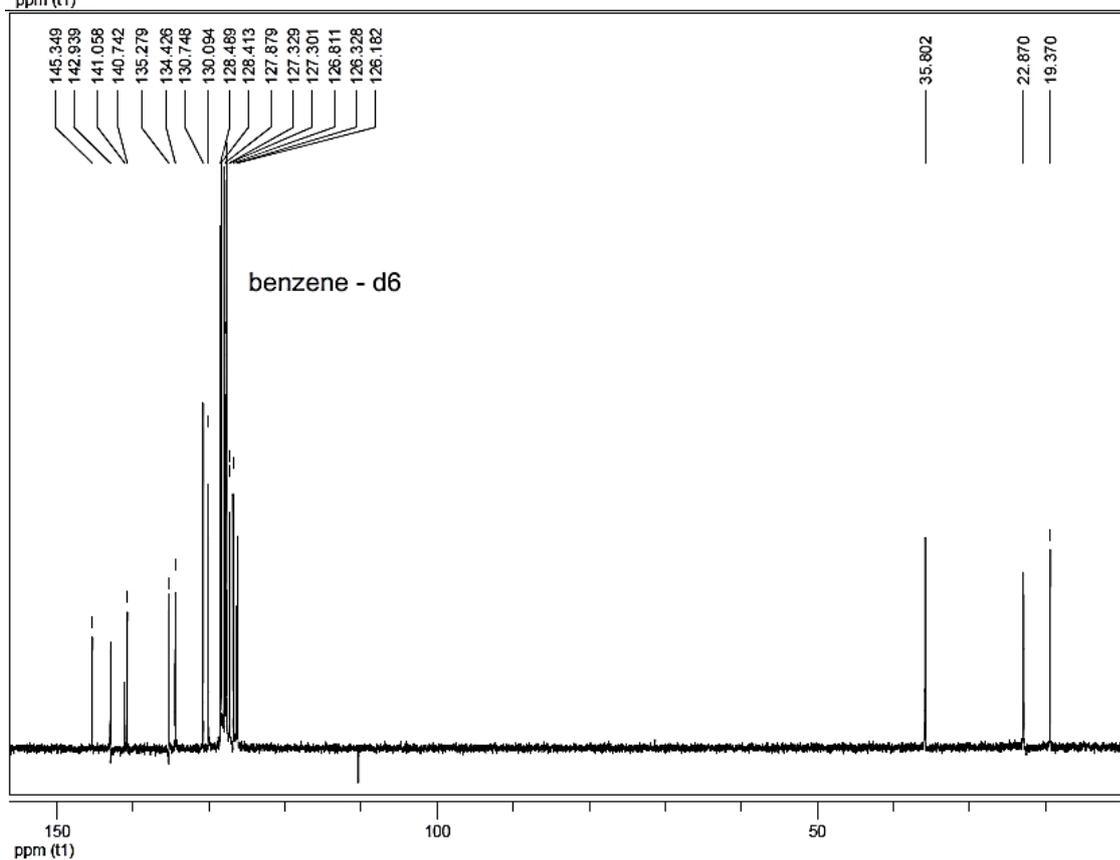
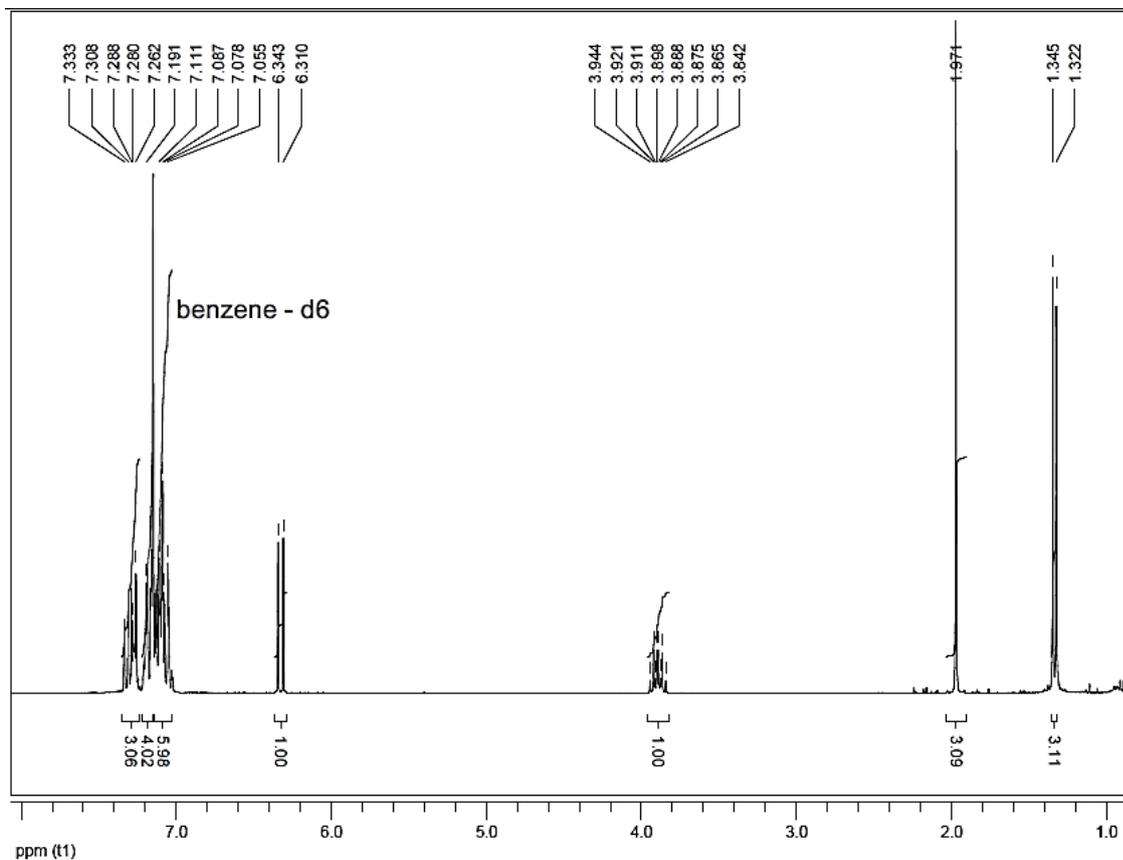
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

3f:

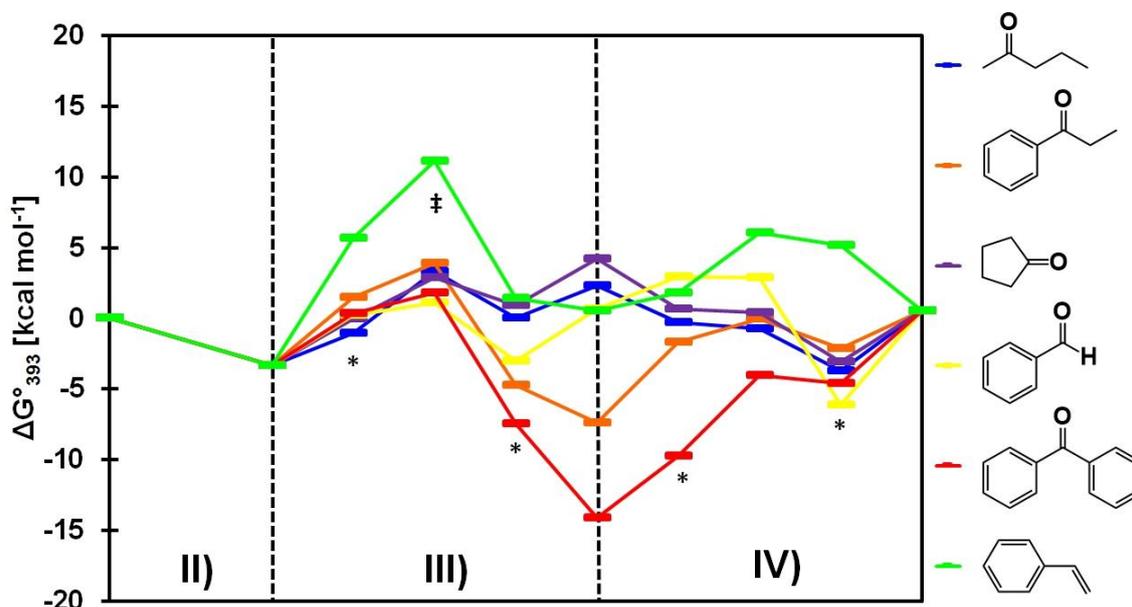


Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

3g:

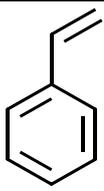
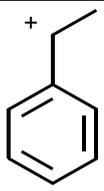
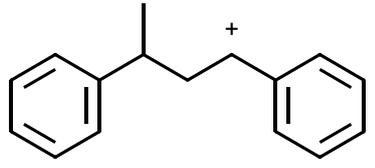


Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

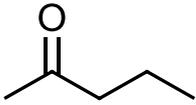
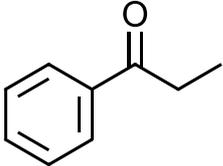
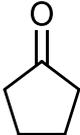
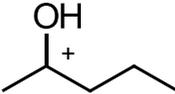
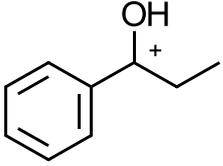
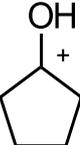
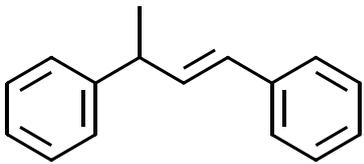
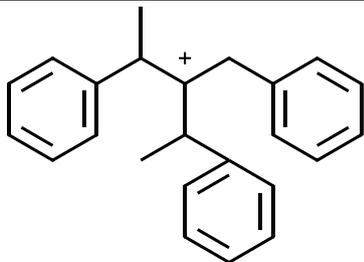


Schema S 1: Energieprofile der freien Gibbs Energien für die Dimerisierung von Styrol bei 120°C (in kcal mol⁻¹) mit verschiedenen Carbonylverbindungen.

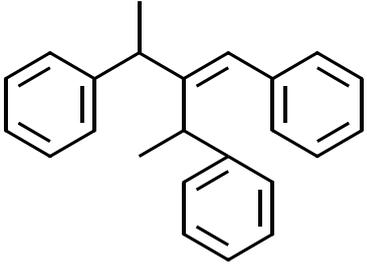
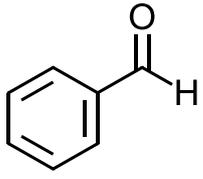
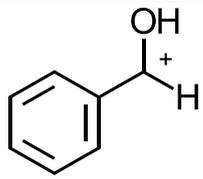
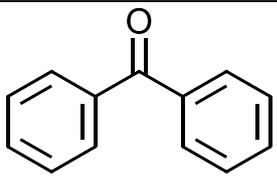
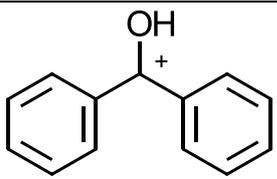
Tabelle S 1: Elektronische Energien und Korrekturen der Enthalpie und der freien Gibbs Energien für die Grundzustände.

Number	Structure	E [Hartree]	ΔH°_{393} [kcal mol ⁻¹]	ΔG°_{393} [kcal mol ⁻¹]
1		-309.789295	88.54	51.94
2		-310.124833	95.24	59.59
3		-619.949262	187.24	130.22

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

4		-271.916668	92.67	56.48
5		-424.411341	110.78	67.91
6		-270.707538	79.73	47.02
7		-272.247666	101.27	63.06
8		-424.760269	118.89	76.03
9		-271.036835	87.40	54.42
10		-619.607206	179.66	122.39
11		-929.758726	278.31	202.05

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

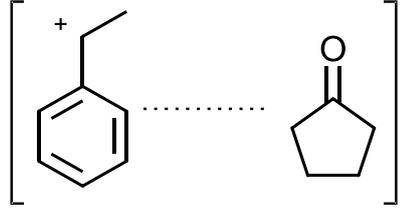
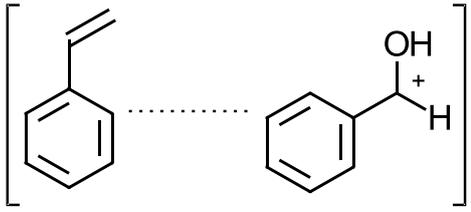
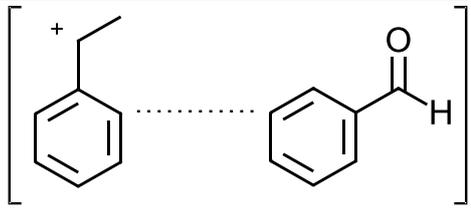
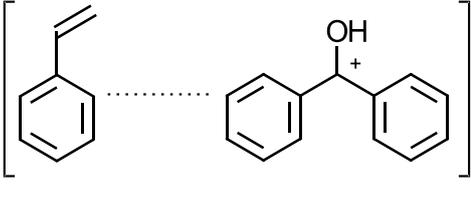
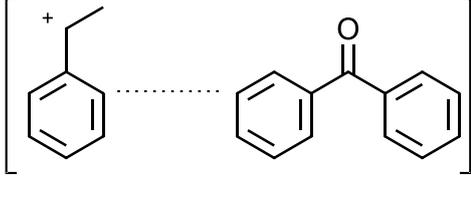
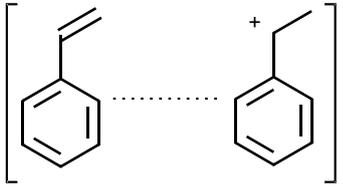
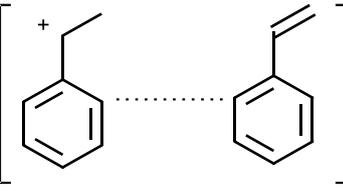
12		-929.409319	270.79	195.65
13		-345.742165	73.65	38.64
14		-346.078549	82.24	46.91
15		-576.902734	128.08	80.70
16		-577.259846	136.17	87.25

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

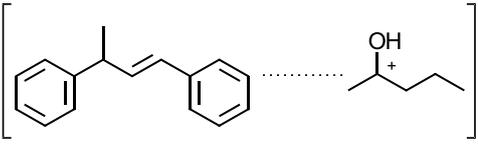
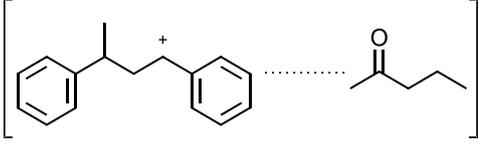
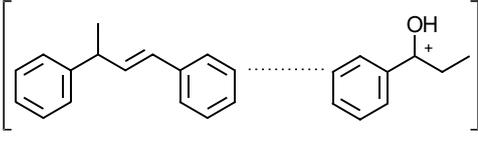
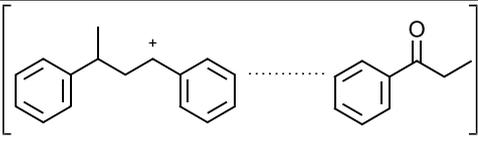
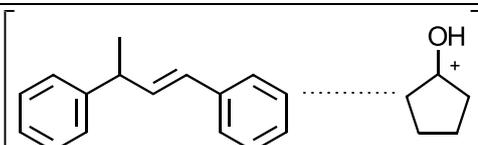
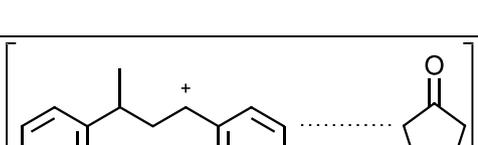
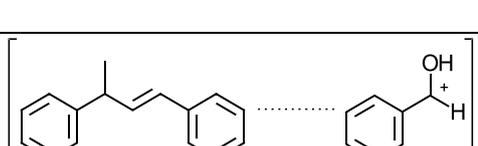
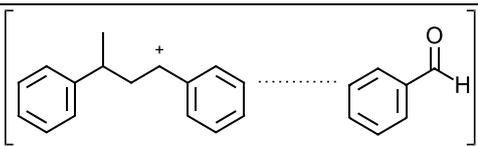
Tabelle S 2: Elektronische Energien und Korrekturen der Enthalpie und der freien Gibbs Energien für die koordinativen Komplexe.

Numb.	Structure	E [Hartree]	ΔH°_{393} [kcal mol ⁻¹]	ΔG°_{393} [kcal mol ⁻¹]
[1+7]		-582.061780	190.13	127.92
[2+4]		-582.065557	190.73	126.91
[1+8]		-734.560925	208.32	140.81
[2+5]		-734.559586	207.99	139.48
[1+9]		-580.852145	175.96	119.11

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

[2+6]		-580.856772	176.93	118.30
[1+14]		-655.884521	171.23	111.59
[2+13]		-655.907282	172.82	116.84
[1+16]		-887.063129	224.68	152.33
[2+15]		-887.054980	224.61	152.32
[1+2]		-619.929935	185.74	122.70
[2+1]		-619.929933	184.95	126.04

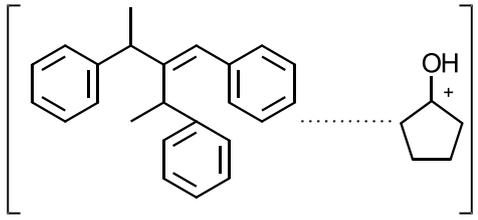
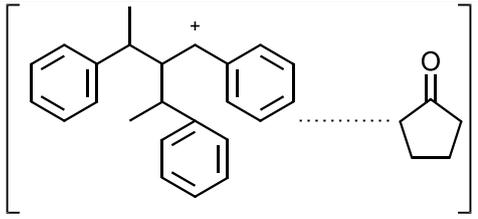
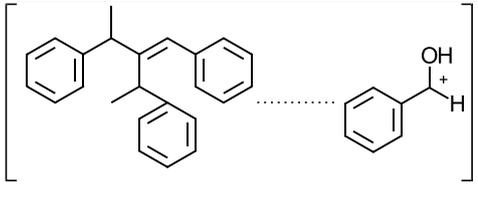
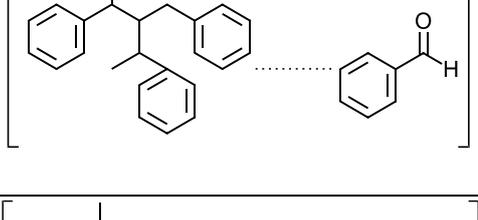
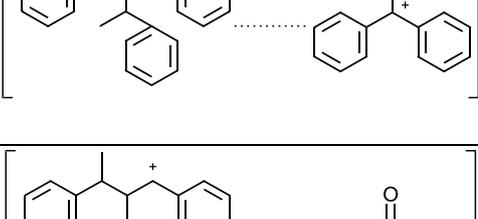
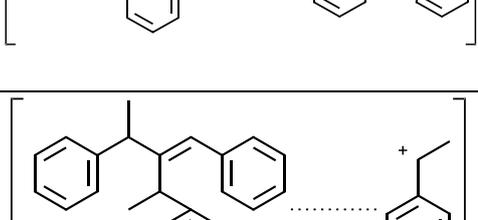
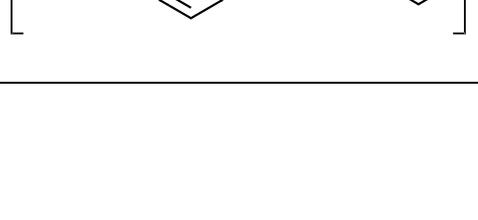
Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

[10+7]		-891.883125	282.32	200.85
[3+4]		-891.879775	282.07	197.69
[10+8]		-1044.385966	300.26	212.71
[3+5]		-1044.375293	299.15	212.18
[10+9]		-890.674621	268.26	192.67
[3+6]		-890.672452	267.96	190.36
[10+14]		-965.716453	262.98	184.91
[3+13]		-965.707659	261.65	182.61

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

[10+16]		- 1196.883353	317.25	226.50
[3+15]		- 1196.866654	315.74	223.83
[10+2]		-929.754778	277.24	197.14
[3+1]		-929.747293	277.42	196.68
[12+7]		- 1201.685996	372.90	279.15
[11+4]		- 1201.678702	373.28	271.63
[12+8]		- 1354.180666	391.48	288.77
[11+5]		- 1354.172347	390.71	285.09

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

[12+9]		- 1200.475862	359.38	268.18
[11+6]		- 1200.470830	359.18	263.25
[12+14]		- 1275.505146	354.08	258.82
[11+13]		- 1275.504768	353.42	254.14
[12+16]		- 1506.684031	408.35	298.30
[11+15]		- 1506.666177	407.59	296.75
[12+2]		- 1239.555246	368.35	271.02

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

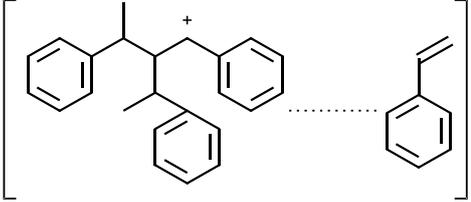
[11+1]		-	1239.551238	367.80	266.98
--------	---	---	-------------	--------	--------

Tabelle S 3: Elektronische Energien und Korrekturen der Enthalpie und der freien Gibbs Energien für die Übergangszustände. Die Molekularen Strukturen entsprechen den Einträgen aus **Tabelle S2**.

Number	E [Hartree]	ΔH°_{393} [kcal mol ⁻¹]	ΔG°_{393} [kcal mol ⁻¹]
[1+7]‡	-582.060945	188.12	126.97
[1+8]‡	-734.556805	205.37	139.85
[1+9]‡	-580.851811	174.38	118.68
[1+14]‡	-655.882492	168.51	110.31
[1+16]‡	-887.054750	222.83	152.78
[1+2]‡	-619.924644	183.07	123.63
[3+4]‡	-891.874545	279.05	198.80
[3+5]‡	-1044.371040	296.73	211.92
[3+6]‡	-890.667286	265.07	190.03
[3+13]‡	-965.707321	259.67	183.29
[3+15]‡	-1196.866500	314.01	225.18
[3+1]‡	-929.740805	273.18	198.04
[11+4]‡	-1201.676228	370.53	275.02
[11+5]‡	-1354.167099	387.82	287.37

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

[11+6]‡	-1200.468057	356.53	266.52
[11+13]‡	-1275.496324	350.59	257.52
[11+15]‡	-1506.660977	404.72	299.74
[11+1]‡	-1239.538758	365.35	271.82

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

Optimierte Geometrien

Struktur 1	H	1.1615595	-0.0002479	-1.7747359			
16	C	-1.2182914	0.0000831	-0.6437638			
C	-0.0115179	0.0000009	0.070459	C	-2.5810246	-0.0000476	-0.0896586
C	0.0650370	0.0000012	1.4768914	H:	-1.1257468	0.0004135	-1.7345793
C	1.2964185	0.0000001	2.1256551	H:	-3.3453841	0.0000981	-0.86973
C	2.4863676	-0.0000008	1.3886018	H:	-2.7367501	-0.8745722	0.5647273
C	2.4300060	-0.0000002	-0.0059294	H:	-2.7367771	0.8742007	0.5650876
C	1.1947834	0.0000010	-0.6542801				
H	-0.8494656	0.0000026	2.0689397	Struktur 3			
H	1.3321101	0.0000000	3.2149159	33			
H	3.4481305	-0.0000022	1.9005054	C	-0.2246677	-0.2379768	2.3979835
H	3.3492972	-0.0000008	-0.5910184	C	-1.1758314	0.1227811	3.3688961
H	1.1552790	0.0000025	-1.7446486	C	-0.7816265	0.4506564	4.6638261
C	-1.2822906	-0.0000003	-0.666126	C	0.5755453	0.4426755	5.0040708
C	-2.5235418	-0.0000009	-0.1568184	C	1.5329545	0.0982744	4.0445879
H	-1.1739320	-0.0000007	-1.754575	C	1.1373424	-0.2332469	2.7504055
H	-3.3938811	-0.0000018	-0.8100558	H	-2.2360836	0.1237317	3.1108476
H	-2.7206884	-0.0000005	0.9149834	H	-1.5308722	0.7080327	5.4108502
				H	0.8860287	0.7050794	6.0142681
Struktur 2	H	2.5894649	0.0873903	4.3079557			
17	H	1.8970308	-0.5027098	2.0166745			
C	-0.0163765	-0.0000083	0.0624836	C	-0.6819239	-0.6103119	1.0129077
C	0.0406269	0.0000361	1.4950385	C	0.0265041	-1.8239932	0.4103420
C	1.2621294	0.0000747	2.1329338	C	-0.4963644	0.7010821	0.0554727
C	2.4503801	0.0000269	1.372182	H	-0.4205941	-2.1099237	-0.5507679
C	2.4254032	-0.0000579	-0.0323284	H	1.0958770	-1.6429602	0.2400686
C	1.2085496	-0.0001100	-0.6857451	H	-0.0580778	-2.6787034	1.0916225
H	-0.8807379	-0.0000182	2.0747209	H	0.5626629	0.9761100	0.0488507
H	1.3172021	0.0001572	3.2198082	C	-1.0597300	0.4490635	-1.2557543
H	3.4104418	0.0000501	1.8886553	H	-1.0774865	1.4863669	0.5581721
H	3.3566557	-0.0000782	-0.5950972	C	-0.4014636	0.2925919	-2.4860582

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H -2.1478009 0.3220307 -1.2849789
 C -1.1892200 -0.0110610 -3.6415873
 C -0.5937163 -0.1528276 -4.8813512
 C 0.7964009 0.0009228 -5.0009048
 C 1.5946062 0.3005804 -3.8814496
 C 1.0112823 0.4492503 -2.6382343
 H -2.2670505 -0.1278790 -3.5286988
 H -1.1947594 -0.3819027 -5.7591292
 H 1.2662193 -0.1097460 -5.9778463
 H 2.6696990 0.4206773 -4.0008937
 H 1.6267114 0.6934180 -1.7749611
 H -1.7637483 -0.7990860 1.0448842

Struktur 4

16

C 0.1389520 0.0000000 0.0466722
 C 0.0229301 0.0000000 1.5651204
 O 1.2299122 -0.0000001 -0.4981216
 C -1.1634626 0.0000000 -0.7387220
 H -1.0141055 0.0000000 1.9195082
 H 0.5417733 -0.8821023 1.9625305
 H 0.5417733 0.8821023 1.9625305
 C -1.0024092 0.0000000 -2.2563076
 H -1.7519083 -0.8720615 -0.3998296
 H -1.7519084 0.8720615 -0.3998296
 C -2.3452500 0.0000000 -2.9917626
 H -0.4064980 0.8747503 -2.5522303
 H -0.4064980 -0.8747503 -2.5522303
 H -2.2023930 0.0000000 -4.0799233
 H -2.9435924 -0.8861135 -2.7360060
 H -2.9435924 0.8861134 -2.7360060

Struktur 5

20
 150

C 0.0784640 -0.0000309 -0.0016322
 C 0.0141493 -0.0001153 1.5008615
 O 1.1591230 -0.0000060 -0.5780157
 C -1.2285312 0.0000021 -0.7879670
 C -1.1972692 -0.0001344 2.2120832
 C -1.1987678 0.0000157 3.6076666
 C 0.0096143 0.0001069 4.3080576
 C 1.2216032 0.0000538 3.6091439
 C 1.2231064 -0.0001037 2.2171364
 H -2.1472835 -0.0003159 1.6797081
 H -2.1439469 0.0000797 4.1497558
 H 0.0074530 0.0002198 5.3977647
 H 2.1649870 0.0001546 4.1545186
 H 2.1542088 -0.0002837 1.6519588
 C -1.0260459 0.0000829 -2.3001870
 H -1.8193951 -0.8750914 -0.4711710
 H -1.8194070 0.8750542 -0.4710796
 H -1.9932276 0.0001043 -2.8177454
 H -0.4599195 0.8819316 -2.6218058
 H -0.4599084 -0.8817243 -2.6218996

Struktur 6

14

C 0.0040907 -0.0286369 -0.0630174
 C 0.0013764 0.1197953 1.4632701
 O 0.9877411 -0.0506525 -0.7735710
 C -1.4498671 -0.1430685 -0.5359292
 C -1.4382299 -0.1971421 1.8938679
 C -2.2981208 0.2416618 0.6848623
 H 0.7819017 -0.5025905 1.9164873
 H 0.2625879 1.1681087 1.6826284
 H -1.5507252 -1.2793804 2.0562495
 H -1.7327706 0.3023665 2.8245051
 H -2.4446741 1.3316360 0.7098601

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

H -1.6117251 -1.1968454 -0.8177598
H -1.6145791 0.4557205 -1.4393150
H -3.2926857 -0.2195123 0.6847218

Struktur 7

17

C -0.0328879 -0.0710523 1.0625285
C -0.8935402 0.0871599 2.2510056
O 1.2447694 -0.2029357 1.1875394
C -0.5601049 -0.0706437 -0.3072032
H -1.8964673 -0.3178810 2.0734754
H -0.4556718 -0.3470676 3.1583823
H -1.0214567 1.1724613 2.4209575
C 0.4297951 0.0597881 -1.4693923
H -1.1262212 -1.0272983 -0.3740195
H -1.3724878 0.6791775 -0.3448747
C -0.2913954 0.0342612 -2.8195181
H 0.9912212 0.9978204 -1.3559636
H 1.1656744 -0.7537422 -1.4163910
H 0.4307976 0.1401579 -3.6361058
H -0.8299247 -0.9100980 -2.9717382
H -1.0136176 0.8563819 -2.9082100
H 1.5438420 -0.2257136 2.1235056

Struktur 8

21

C -0.0053664 0.0000715 0.0593921
C 0.0046572 0.0000528 1.4888000
O 1.1575367 -0.0001039 -0.5375314
C -1.2397832 0.0001691 -0.7883906
C -1.2168951 -0.0000786 2.2126595
C -1.2008314 -0.0001405 3.5980132
C 0.0233294 -0.0000870 4.2818739
C 1.2384650 0.0000859 3.5810708

C 1.2378214 0.0001109 2.1963720
H -2.1710131 -0.0001425 1.6892537
H -2.1363277 -0.0001973 4.1537917
H 0.0302370 -0.0001914 5.3712332
H 2.1811397 0.0002433 4.1248082
H 2.1769542 0.0001168 1.6475552
C -0.9930771 -0.0000681 -2.2986953
H -1.8434038 -0.8727863 -0.4922248
H -1.8430851 0.8734257 -0.4924507
H -1.9529939 0.0000441 -2.8254674
H -0.4571883 0.8990157 -2.6366657
H -0.4575151 -0.8994340 -2.6364325
H 1.0451898 -0.0001062 -1.5138181

Struktur 9

15

C -0.0690675 -0.0866717 -0.0349967
C -0.0020673 0.0614234 1.4275406
O 1.0032311 -0.1401732 -0.7420277
C -1.4591132 -0.1617180 -0.5303820
C -1.4514232 -0.1944474 1.8963975
C -2.3069057 0.2593473 0.6929924
H 0.8076534 -0.5253808 1.8830691
H 0.2798222 1.1233318 1.5953154
H -1.5922752 -1.2653235 2.0934323
H -1.6885034 0.3459737 2.8169446
H -2.4339584 1.3497268 0.6929616
H -1.6286736 -1.2362736 -0.7577574
H -1.6219070 0.3769491 -1.4752791
H -3.3024140 -0.1924368 0.6766089
H 0.8346419 -0.2094972 -1.7078893

Struktur 10

32

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

C	-0.3778819	0.0456366	2.3863338	Struktur 11			
C	0.3767213	-1.0463023	2.8422609	49			
C	1.3256527	-0.8904046	3.8539246	C	-3.1716713	-1.2519415	-4.4476785
C	1.5381701	0.3635329	4.4323692	C	-2.3204000	-0.2476906	-3.8936747
C	0.7948188	1.4584919	3.9882734	C	-2.5362784	1.1128140	-4.2655839
C	-0.1512656	1.2977655	2.9732213	C	-3.5581383	1.4421667	-5.1372292
H	0.2234448	-2.0339643	2.4056623	C	-4.3847204	0.4344395	-5.6640646
H	1.9007093	-1.7520376	4.1928953	C	-4.1905651	-0.9114240	-5.3204539
H	2.2775325	0.4851906	5.2232778	C	-1.3045342	-0.6552005	-3.0031671
H	0.9507359	2.4416819	4.4320257	C	-0.4077421	0.1685301	-2.2301268
H	-0.7256272	2.1594837	2.6292227	C	-1.1236234	0.3057231	-0.7230535
C	-1.4094445	-0.1054394	1.2709710	C	-1.4156337	-1.0379974	-0.0599536
C	-2.4625878	-1.1864150	1.5973015	C	-0.3110202	1.2714644	0.0949611
C	-0.7325620	-0.3894363	-0.0472601	C	0.5991463	0.8452733	1.0795905
H	-3.2309472	-1.2200684	0.8146062	C	1.3042439	1.7729311	1.8463049
H	-2.0068351	-2.1833542	1.6607375	C	1.1250652	3.1418671	1.6326591
H	-2.9490685	-0.9768224	2.5588341	C	0.2257306	3.5819248	0.6547762
H	-0.1481099	-1.3136258	-0.0861512	C	-0.4800571	2.6550349	-0.1064748
C	-0.8136432	0.4020012	-1.1303761	H	0.7378726	-0.2175689	1.2715298
C	-0.1923578	0.1926421	-2.4432741	H	1.9924591	1.4263611	2.6157711
H	-1.4141938	1.3144089	-1.0499940	H	1.6783279	3.8649231	2.2300354
C	-0.4765663	1.1001186	-3.4817387	H	0.0692140	4.6479447	0.4968877
C	0.0807998	0.9489310	-4.7515238	H	-1.1961443	3.0066208	-0.8516068
C	0.9422787	-0.1172795	-5.0148600	H	-2.1649005	-1.6069609	-0.6247165
C	1.2402844	-1.0268776	-3.9937168	H	-0.5256329	-1.6709253	0.0322449
C	0.6832251	-0.8746829	-2.7271833	H	-1.8171609	-0.8698010	0.9466484
H	-1.1490442	1.9359112	-3.2823243	H	-1.2314908	-1.7331842	-2.8325054
H	-0.1578494	1.6663419	-5.5364220	H	-1.8878596	1.8931577	-3.8719392
H	1.3814580	-0.2393171	-6.0043141	H	-3.7212678	2.4796795	-5.4229818
H	1.9161180	-1.8596223	-4.1880617	H	-5.1845434	0.7035944	-6.3532693
H	0.9365778	-1.5906499	-1.9458599	H	-4.8371075	-1.6802447	-5.7391316
H	-1.9314836	0.8594909	1.1779169	H	-3.0069082	-2.2928319	-4.1693973
				C	1.0931085	-0.3195648	-2.1774710
				C	1.3210516	-1.8225939	-2.2105400

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

C	1.8144368	-2.4846400	-1.0769845	C	0.4099333	3.8372957	-0.3774786
C	2.0804903	-3.8572635	-1.0963909	C	-0.2684637	2.7447079	-0.9160414
C	1.8581712	-4.5956832	-2.2582097	H	0.2719471	0.4901356	1.5675695
C	1.3807827	-3.9499730	-3.4026228	H	1.4895559	2.4101580	2.5141880
C	1.1220097	-2.5779914	-3.3782975	H	1.5834989	4.5748814	1.2834926
H	2.0181463	-1.9139950	-0.1697993	H	0.4373616	4.7801482	-0.9235365
H	2.4693948	-4.3452698	-0.2037073	H	-0.7569514	2.8455128	-1.8859209
H	2.0643423	-5.6646209	-2.2782881	H	-2.1951193	-1.4459715	-0.3376329
H	1.2218140	-4.5144251	-4.3207114	H	-0.7053973	-1.2567916	0.5999328
H	0.7893219	-2.0897074	-4.2964332	H	-2.1109292	-0.2399422	0.9695168
C	1.8732934	0.4004065	-3.2946364	H	-0.2729327	-1.2251620	-3.8846101
H	1.8003703	1.4904123	-3.1854415	H	-2.2142289	1.8391677	-3.2236257
H	2.9341703	0.1273708	-3.2435667	H	-4.4442870	2.2915516	-4.1738506
H	1.5088486	0.1321350	-4.2948050	H	-5.7186638	0.4775510	-5.3128301
H	1.4807727	0.0499882	-1.2179018	H	-4.7144696	-1.7986302	-5.4947727
H	-2.0748746	0.7986650	-0.9672039	H	-2.4843171	-2.2548333	-4.5228924
H	-0.4058703	1.2061608	-2.5843396	C	1.1129756	-0.7944627	-1.6982381
Struktur 12				C	1.3975289	-2.2169694	-2.1733782
48				C	0.9556769	-3.3043876	-1.4021349
C	-2.9193726	-1.2585303	-4.4354105	C	1.1835736	-4.6200744	-1.8035587
C	-2.1978234	-0.2572542	-3.7542090	C	1.8627479	-4.8817542	-2.9971209
C	-2.7720134	1.0259559	-3.6850671	C	2.3132800	-3.8141101	-3.7731406
C	-4.0272625	1.2865198	-4.2367923	C	2.0857386	-2.4963190	-3.3626321
C	-4.7396645	0.2727995	-4.8809788	H	0.4235527	-3.1142991	-0.4688676
C	-4.1754352	-1.0017147	-4.9826509	H	0.8339411	-5.4440463	-1.1815017
C	-0.8666937	-0.5964654	-3.2132242	H	2.0440923	-5.9083951	-3.3137100
C	-0.3210599	-0.3303281	-2.0079702	H	2.8510499	-4.0028676	-4.7023177
C	-1.0884623	0.3470954	-0.8703006	H	2.4601972	-1.6800605	-3.9788482
C	-1.5468502	-0.7108161	0.1534630	C	2.1392240	0.2339191	-2.2162055
C	-0.3310855	1.5149318	-0.2392311	H	1.9686702	1.2115777	-1.7525423
C	0.3108504	1.4210860	1.0035865	H	3.1634330	-0.0858209	-1.9817081
C	0.9987078	2.5113655	1.5462853	H	2.0553820	0.3667187	-3.3023023
C	1.0518425	3.7238618	0.8591673	H	1.2110545	-0.8132518	-0.6012335
				H	-2.0034130	0.7686876	-1.3060047

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

Struktur 13

14

C	0.0087321	-0.0000049	-0.0519519
C	-0.0193785	-0.0000027	1.3527023
C	1.1833016	-0.0000037	2.0744810
C	2.4059287	0.0000005	1.4035024
C	2.4270211	0.0000010	0.0063413
C	1.2286456	0.0000019	-0.7201316
C	-1.3051059	0.0000046	2.0871099
H	-1.1965134	0.0000072	3.2017350
O	-2.4084057	0.0000073	1.5696959
H	1.1509905	-0.0000104	3.1656578
H	3.3396926	0.0000055	1.9644714
H	3.3804411	-0.0000017	-0.5216031
H	1.2547717	0.0000116	-1.8092941
H	-0.9374384	-0.0000164	-0.5922102

Struktur 14

15

C	-0.0094687	0.0000009	-0.0724195
C	-0.0334530	0.0000005	1.3532221
C	1.1844396	0.0000006	2.0945148
C	2.3943644	0.0000000	1.4230881
C	2.4040067	-0.0000004	0.0199782
C	1.2078945	-0.0000002	-0.7238317
C	-1.2306622	-0.0000004	2.0824687
H	-1.2116157	-0.0000010	3.1777084
O	-2.3906838	-0.0000006	1.4887967
H	1.1541936	0.0000015	3.1840874
H	3.3309857	-0.0000001	1.9766709
H	3.3578641	-0.0000010	-0.5071563
H	1.2469188	-0.0000013	-1.8113146
H	-0.9433328	0.0000028	-0.6311692
H	-3.1390163	-0.0000013	2.1182000

154

Struktur 15

24

C	0.0491300	0.3024366	0.0699215
C	0.1049085	-0.1255285	1.4072343
C	1.3461713	-0.4817738	1.9596328
C	2.5078730	-0.4086133	1.1888426
C	2.4444403	0.0408485	-0.1318566
C	1.2118784	0.3984407	-0.6895809
C	-1.1864876	-0.2651176	2.1591281
C	-1.2087957	-0.0993142	3.6503656
O	-2.2262598	-0.5157053	1.5528713
H	1.3991767	-0.8443584	2.9851760
H	3.4636097	-0.7055285	1.6196030
H	3.3534800	0.1074542	-0.7290827
H	1.1605604	0.7466808	-1.7207448
H	-0.9222379	0.5528041	-0.3542971
C	-2.2020005	-0.7779582	4.3768367
C	-2.3015518	-0.6175375	5.7560708
C	-1.4268654	0.2453032	6.4258547
C	-0.4512507	0.9425242	5.7100836
C	-0.3346147	0.7644668	4.3303655
H	-2.8886180	-1.4266082	3.8346093
H	-3.0652121	-1.1597546	6.3128737
H	-1.5101581	0.3774497	7.5043260
H	0.2193288	1.6285684	6.2266142
H	0.4188040	1.3208210	3.7746585

Struktur 16

25

C	0.0163805	0.2667588	0.0401411
C	0.0894658	-0.0748348	1.4163307
C	1.3463387	-0.3987188	1.9899876
C	2.4930182	-0.3639450	1.2093644
C	2.4090864	-0.0039859	-0.1415489

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

C	1.1717130	0.3092609	-0.7233189
C	-1.1126945	-0.1351113	2.2004171
C	-1.1920784	-0.0435979	3.6445524
O	-2.2292025	-0.2930765	1.5096035
H	1.4032120	-0.7254864	3.0259026
H	3.4541881	-0.6307982	1.6444596
H	3.3130068	0.0256978	-0.7486393
H	1.1187341	0.5898725	-1.7734686
H	-0.9448785	0.5209940	-0.4008134
H	-3.0130403	-0.2050781	2.0898705
C	-2.2103912	-0.7444916	4.3371834
C	-2.3239520	-0.6260025	5.7155401
C	-1.4446336	0.2066232	6.4205194
C	-0.4434495	0.9141063	5.7465516
C	-0.3059472	0.7879505	4.3690470
H	-2.8653833	-1.4370074	3.8057290
H	-3.0877363	-1.1900785	6.2474055
H	-1.5426095	0.3036266	7.5008354
H	0.2233656	1.5746302	6.2975871
H	0.4425487	1.3726923	3.8386050

Struktur [1+7]

33

C	-1.2533164	-0.2399155	2.5723833
C	-0.0079300	-0.2456342	1.9074032
C	0.8630435	0.8516128	2.0899875
C	0.4905455	1.9182392	2.8986670
C	-0.7541890	1.9119385	3.5441881
C	-1.6244979	0.8307970	3.3818206
C	0.3274212	-1.3925940	1.0827391
C	1.3960677	-1.5537996	0.2470510
O	-0.1196051	-0.6200063	-1.9007454
C	0.4461037	-0.4977687	-3.0308490
C	-0.3925416	-0.0788590	-4.1768777

C	-1.8231657	0.3760395	-3.8837324
C	-2.5642948	0.7706619	-5.1635979
C	1.9011812	-0.7420120	-3.2091090
H	0.4833830	-0.9721412	-1.0677963
H	2.1360641	-1.0061403	-4.2467540
H	2.4270052	0.2047842	-2.9892831
H	2.2838726	-1.5017704	-2.5175283
H	0.1850534	0.6811960	-4.7379219
H	-0.3820278	-0.9489740	-4.8684938
H	-2.3627457	-0.4307714	-3.3666182
H	-1.7939561	1.2259669	-3.1850928
H	-3.5847539	1.0987881	-4.9300243
H	-2.0605432	1.5980106	-5.6839188
H	-2.6388666	-0.0738942	-5.8636932
H	-1.9278031	-1.0895508	2.4483746
H	-2.5880305	0.8211774	3.8914028
H	-1.0381849	2.7489573	4.1828943
H	1.1728432	2.7564138	3.0421675
H	1.8451649	0.8579731	1.6151355
H	-0.3983676	-2.2127419	1.1259360
H	2.2178568	-0.8336272	0.2265867
H	1.5972139	-2.5403935	-0.1763370

Struktur [2+4]

33

C	-1.3163373	-0.2178660	2.8407661
C	-0.0650318	-0.1838879	2.1530840
C	0.8390465	0.8878521	2.4186427
C	0.4957065	1.8756962	3.3228107
C	-0.7437040	1.8200683	3.9866803
C	-1.6481956	0.7746753	3.7471665
C	0.2236553	-1.2206864	1.2443710
C	1.3633631	-1.3674396	0.3802237
O	0.1818325	-0.5705200	-2.1685245

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

C 0.5698164 -0.5356562 -3.3395041
 C -0.3703486 -0.1478834 -4.4555603
 C -1.7373759 0.3846038 -4.0291634
 C -2.6221214 0.7308448 -5.2292306
 C 1.9934037 -0.8594358 -3.7150613
 H 0.9850197 -1.0647356 -0.6670475
 H 2.0438357 -1.3960858 -4.6716142
 H 2.5384894 0.0886137 -3.8540887
 H 2.4927836 -1.4359666 -2.9286989
 H 0.1626527 0.5703292 -5.1049129
 H -0.4786606 -1.0503896 -5.0881509
 H -2.2346757 -0.3646019 -3.3953099
 H -1.5958795 1.2737970 -3.3954879
 H -3.5969078 1.1139876 -4.8997965
 H -2.1593955 1.5021130 -5.8623257
 H -2.8079673 -0.1510509 -5.8597549
 H -2.0076465 -1.0381003 2.6398700
 H -2.6026865 0.7463078 4.2719311
 H -1.0027925 2.6014378 4.7027596
 H 1.1842066 2.6948852 3.5289007
 H 1.8030286 0.9252252 1.9123085
 H -0.5515557 -1.9901358 1.1496457
 H 2.2295332 -0.7393333 0.6106066
 H 1.6422265 -2.4215999 0.2366099

Struktur [1+8]

37

C -2.1353132 -1.0421256 -1.5286041
 C -2.5149384 -0.4979867 -0.2771589
 C -3.7936372 -0.8070497 0.2484138
 C -4.6448259 -1.6597125 -0.4415502
 C -4.2524062 -2.1947348 -1.6752757
 C -3.0023774 -1.8773930 -2.2208912
 C -1.6282335 0.3963256 0.4366363

156

C -2.1204550 1.3920861 1.4353592
 C -1.0697066 2.3279317 2.0278296
 O -0.3533638 0.4129265 0.2360197
 C 1.1819506 -1.7686919 -0.9858444
 C 2.1087183 -1.4145646 -0.0572635
 C 3.2030357 -0.4604647 -0.1904397
 C 4.0000017 -0.1919963 0.9415043
 C 5.0663912 0.7021605 0.8702272
 C 5.3555187 1.3433457 -0.3367346
 C 4.5769271 1.0838698 -1.4727499
 C 3.5136027 0.1909231 -1.4033048
 H -1.5516513 3.0061101 2.7420851
 H 0.0739131 -0.3812954 -0.2725700
 H -2.9424771 1.9534310 0.9587759
 H -2.6203090 0.8136112 2.2353039
 H -0.2858551 1.7740544 2.5585095
 H -0.5899951 2.9362947 1.2511214
 H 3.7772381 -0.6996131 1.8824169
 H 5.6757044 0.8953056 1.7533682
 H 6.1922298 2.0399312 -0.3984540
 H 4.8118111 1.5760994 -2.4169065
 H 2.9298380 -0.0138607 -2.3019127
 H 2.0383020 -1.8899643 0.9277066
 H 1.2330031 -1.4090145 -2.0162071
 H 0.4904814 -2.5880016 -0.7847417
 H -4.1038541 -0.4066952 1.2127245
 H -5.6181306 -1.9114978 -0.0211070
 H -4.9289329 -2.8548340 -2.2192519
 H -2.7141271 -2.2735428 -3.1943343
 H -1.1853238 -0.7612646 -1.9826419

Struktur [2+5]

37

C -2.3518325 -1.0192259 -1.5663984

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

C	-2.7854024	-0.4922561	-0.3344625	H	-2.8726981	-2.1682198	-3.3136662
C	-4.1050437	-0.7442668	0.0878492	H	-1.3446703	-0.7917610	-1.9152790
C	-4.9582059	-1.5219599	-0.6928478				
C	-4.5145582	-2.0396440	-1.9130665				
C	-3.2112819	-1.7806811	-2.3523465	Struktur [1+9]			
C	-1.8503388	0.3269817	0.4768321	31			
C	-2.4045921	1.2558815	1.5402368	C	-0.5912344	-0.7115243	-4.5367628
C	-1.3604473	2.1144614	2.2457451	C	-1.1035021	-0.9139741	-3.0970209
O	-0.6223289	0.2848434	0.2926220	C	0.0024944	-0.4139711	-2.2372981
C	1.3482060	-1.6377335	-0.5791715	C	1.0218069	0.3199847	-3.0447336
C	2.4268639	-1.1748013	0.2493097	C	0.3476662	0.5082756	-4.4200982
C	3.5388284	-0.3873631	-0.1112072	O	0.0216640	-0.6212478	-0.9918329
C	4.4391570	0.0214996	0.9186448	C	2.1071666	0.4810601	0.4159358
C	5.5484655	0.7937676	0.6180994	C	1.8245898	-0.2451097	1.5418678
C	5.7830569	1.1757874	-0.7111857	C	0.9670161	0.1121863	2.6541496
C	4.9112977	0.7850891	-1.7439834	C	0.4014763	1.3982599	2.8080446
C	3.8031346	0.0100931	-1.4555897	C	-0.4072768	1.6837028	3.9005640
H	-1.8457934	2.7568722	2.9913929	C	-0.6657306	0.6967000	4.8627790
H	0.4724153	-0.9250197	-0.3334259	C	-0.1082071	-0.5780508	4.7310491
H	-3.1810320	1.8780321	1.0643011	C	0.7030278	-0.8671883	3.6372167
H	-2.9508347	0.6310796	2.2686187	H	0.8750940	-0.2017817	-0.4224686
H	-0.6151439	1.4958326	2.7617976	H	1.1449883	-1.8600794	3.5326288
H	-0.8272650	2.7583708	1.5346628	H	-0.3027672	-1.3421346	5.4836268
H	4.2390070	-0.2833323	1.9472572	H	-1.2967711	0.9289291	5.7213268
H	6.2350743	1.1034577	1.4054429	H	-0.8331043	2.6805433	4.0168184
H	6.6577039	1.7827938	-0.9497649	H	0.6130607	2.1820323	2.0795137
H	5.1158182	1.0902071	-2.7699703	H	2.2673792	-1.2453993	1.6111966
H	3.1330813	-0.2998416	-2.2567976	H	1.8048566	1.5277710	0.3260020
H	2.3522418	-1.4197595	1.3152484	H	2.9152062	0.1485445	-0.2394359
H	1.5152805	-1.5945689	-1.6598958	H	1.8888470	-0.3662868	-3.1297419
H	0.9582651	-2.6140021	-0.2573071	H	1.3954422	1.2255413	-2.5468466
H	-4.4660336	-0.3493062	1.0369504	H	1.0769160	0.5692704	-5.2352610
H	-5.9734325	-1.7228554	-0.3503053	H	-0.2320884	1.4427898	-4.4230245
H	-5.1873323	-2.6396154	-2.5268090	H	-0.0307038	-1.6003522	-4.8612088
				H	-1.4062382	-0.5562637	-5.2518809

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H -1.9651397 -0.2468611 -2.8887409

H -1.4319835 -1.9228659 -2.8105382

Struktur [2+6]

31

C -0.5841205 -0.8214481 -4.8009395

C -1.0064532 -1.0550694 -3.3407869

C 0.0757697 -0.3858100 -2.5136232

C 0.9429858 0.4667561 -3.4240032

C 0.1763672 0.5217914 -4.7564510

O 0.2115727 -0.5278549 -1.3005826

C 2.1341082 0.4565076 0.6684156

C 1.7355268 -0.3095103 1.8187197

C 0.9674606 0.0996319 2.9261602

C 0.5270266 1.4446044 3.1097274

C -0.2261967 1.7816269 4.2189321

C -0.5531817 0.7985173 5.1710295

C -0.1284052 -0.5296458 5.0166386

C 0.6234123 -0.8791140 3.9078265

H 1.4222959 0.1227355 -0.1746782

H 0.9611518 -1.9076279 3.7695641

H -0.3889616 -1.2776642 5.7648482

H -1.1435133 1.0758263 6.0456820

H -0.5630657 2.8080048 4.3626320

H 0.7885982 2.2079795 2.3776904

H 2.0213757 -1.3679078 1.8121019

H 2.0473058 1.5438741 0.7583221

H 3.1188879 0.1507361 0.2861335

H 1.8985976 -0.0767188 -3.5417269

H 1.1828241 1.4357089 -2.9655159

H 0.8362253 0.6670501 -5.6200412

H -0.5365340 1.3600392 -4.7431805

H 0.0892145 -1.6273315 -5.1299138

H -1.4359698 -0.8050534 -5.4910967

158

H -1.9463157 -0.5213959 -3.1081223

H -1.1562201 -2.0991559 -3.0360870

Struktur [1+14]

31

C -2.5841801 0.2137671 -0.8515270

C -2.5242843 -0.3985573 0.4275256

C -3.7113210 -0.5452474 1.1955479

C -4.9255415 -0.1030041 0.6909438

C -4.9693120 0.4936041 -0.5754733

C -3.8014793 0.6534304 -1.3425468

C -1.3320237 -0.8930817 1.0226911

O -0.1417304 -0.9458516 0.5567225

C 0.7195088 -0.3701489 -2.1261874

C 1.9024362 -0.8941095 -1.7007125

C 3.0476559 -0.1970047 -1.1350354

C 4.1229450 -0.9658155 -0.6418908

C 5.2478347 -0.3523855 -0.0951635

C 5.3181381 1.0416874 -0.0354817

C 4.2619523 1.8207637 -0.5279454

C 3.1388800 1.2106634 -1.0739091

H -1.4006167 -1.3015075 2.0399078

H 0.0624694 -0.6751791 -0.4386237

H 4.0676376 -2.0550515 -0.6946474

H 6.0718572 -0.9595766 0.2798064

H 6.1992825 1.5259478 0.3866963

H 4.3263769 2.9085873 -0.4924245

H 2.3350246 1.8311293 -1.4727290

H 2.0179908 -1.9820437 -1.7643792

H 0.5625221 0.7098777 -2.1862976

H 0.0088847 -1.0052769 -2.6583848

H -3.6600758 -1.0123961 2.1805559

H -5.8376326 -0.2170776 1.2757757

H -5.9227668 0.8448752 -0.9724107

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

H -3.8567467 1.1277113 -2.3220487
H -1.6770091 0.3482725 -1.4396384

Struktur [2+13]

31

C -2.9249360 -0.2217562 -1.1238423
C -1.8709507 -0.0135097 -0.1967864
C -2.1595910 0.3946982 1.1304892
C -3.4769714 0.5903494 1.5218022
C -4.5095646 0.3818690 0.5984795
C -4.2342169 -0.0228533 -0.7197046
C -0.5030444 -0.2009253 -0.5407575
O -0.1419534 -0.5646989 -1.7081046
C 1.5171344 -0.1589137 -3.4405578
C 1.3838710 -0.7927789 -2.0757093
C 2.2967154 -0.3347851 -0.9883097
C 2.8053914 -1.2815886 -0.0811526
C 3.6774048 -0.8924074 0.9366246
C 4.0420827 0.4504619 1.0643404
C 3.5367872 1.4025286 0.1723756
C 2.6710766 1.0147977 -0.8499914
H 0.2787398 -0.0284164 0.2136979
H 0.7661087 -0.5591187 -4.1325124
H 2.5315685 -2.3337196 -0.1885320
H 4.0785508 -1.6377371 1.6236022
H 4.7276036 0.7560682 1.8553289
H 3.8290475 2.4485921 0.2668221
H 2.2963019 1.7661933 -1.5464478
H 1.3847610 -1.8884783 -2.1475359
H 1.4222544 0.9331899 -3.4031633
H 2.5123663 -0.4016621 -3.8379756
H -1.3426979 0.5523019 1.8368840
H -3.7069752 0.9036207 2.5396427
H -5.5447519 0.5355487 0.9063580

H -5.0530918 -0.1796884 -1.4214091
H -2.6956149 -0.5360168 -2.1417117

Struktur [1+16]

41

C -1.4061460 1.7611846 0.9701366
C -1.8971270 0.6120958 0.3002989
C -3.2945020 0.4475935 0.1329670
C -4.1714927 1.4005667 0.6361112
C -3.6742126 2.5199482 1.3141925
C -2.2929253 2.6980897 1.4795611
C -0.9663652 -0.3491691 -0.2456449
C -1.3079699 -1.7267779 -0.5660696
C -2.1788987 -2.4675163 0.2660000
C -2.4674354 -3.7942958 -0.0364085
C -1.9219777 -4.3877038 -1.1804747
C -1.0698787 -3.6587849 -2.0195139
C -0.7482953 -2.3423392 -1.7101724
O 0.2413871 0.0976317 -0.4676426
C 2.5805567 -1.6977747 -0.9022504
C 3.0910377 -1.0593965 0.1796661
C 3.8388474 0.1950301 0.2211600
C 4.2261756 0.7044579 1.4769884
C 4.9526083 1.8900922 1.5766272
C 5.3053665 2.5882398 0.4194015
C 4.9317480 2.0934677 -0.8370851
C 4.2086547 0.9096776 -0.9373947
H 0.9547568 -0.6207840 -0.6108972
H 3.9578944 0.1532729 2.3809431
H 5.2497613 2.2662384 2.5559212
H 5.8784403 3.5131628 0.4919641
H 5.2170699 2.6328663 -1.7408036
H 3.9413488 0.5303306 -1.9247093
H 2.9356172 -1.5270958 1.1585767

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H 2.7478776 -1.3415725 -1.9212814
H 2.1263189 -2.6828704 -0.7944997
H -2.5805222 -2.0120753 1.1707883
H -3.1164677 -4.3709409 0.6224703
H -2.1633390 -5.4234641 -1.4215932
H -0.6643672 -4.1191799 -2.9203912
H -0.1137575 -1.7643065 -2.3827870
H -3.6781783 -0.4010787 -0.4317965
H -5.2449293 1.2816695 0.4905154
H -4.3665882 3.2634444 1.7110077
H -1.9154617 3.5719935 2.0102211
H -0.3321273 1.8868855 1.1000139

Struktur [2+15]

41

C -1.9390120 1.5508766 1.4224890
C -2.2494420 0.5339853 0.4957502
C -3.5836413 0.3705430 0.0703626
C -4.5836881 1.2017435 0.5709461
C -4.2678004 2.1920564 1.5057134
C -2.9443676 2.3644318 1.9315868
C -1.1575919 -0.2931968 -0.0544844
C -1.4303369 -1.6326672 -0.6300721
C -2.3369878 -2.5204549 -0.0204314
C -2.5310229 -3.7955077 -0.5511637
C -1.8511550 -4.1841821 -1.7089685
C -0.9600736 -3.3017128 -2.3303535
C -0.7370139 -2.0393413 -1.7862707
O 0.0132044 0.1629737 -0.0403369
C 2.3256384 -1.3773061 -0.0062839
C 3.1918572 -0.5854082 0.7978182
C 4.1866755 0.3346657 0.3842796
C 4.8618632 1.0922257 1.3838664
C 5.8465602 2.0032187 1.0343247

160

C 6.1760037 2.1788463 -0.3166148
C 5.5239622 1.4417892 -1.3206717
C 4.5434380 0.5263148 -0.9805775
H 1.3095096 -0.7486851 -0.0527440
H 4.5924927 0.9452100 2.4312866
H 6.3618464 2.5790875 1.8025936
H 6.9519054 2.8938758 -0.5937602
H 5.7975650 1.5889721 -2.3652766
H 4.0468720 -0.0512059 -1.7597923
H 3.0341380 -0.6419192 1.8813431
H 2.6180376 -1.5265597 -1.0504320
H 1.9884460 -2.3015037 0.4804428
H -2.8633371 -2.2208603 0.8860744
H -3.2179169 -4.4865739 -0.0620485
H -2.0190530 -5.1752548 -2.1318381
H -0.4456957 -3.5993269 -3.2446314
H -0.0584453 -1.3389077 -2.2746663
H -3.8286817 -0.3848253 -0.6757026
H -5.6113637 1.0809430 0.2279184
H -5.0540448 2.8361666 1.9012953
H -2.7028151 3.1380110 2.6609029
H -0.9041279 1.6789119 1.7386890

Struktur [1+2]

33

C -3.2685808 -1.1287495 0.5482577
C -3.0421295 0.2781773 0.4420884
C -4.1716326 1.1483556 0.3282922
C -5.4574275 0.6370388 0.3176693
C -5.6510380 -0.7494155 0.4184011
C -4.5574546 -1.6277734 0.5323301
C -1.7580875 0.8501439 0.4485739
C -0.4760886 0.1807150 0.4934439
C 1.1209172 0.1128383 -2.3486843

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

C 2.1809108 -0.5771067 -1.8552347
 C 3.4081409 -0.0389043 -1.2907705
 C 4.3621909 -0.9405500 -0.7671081
 C 5.5561642 -0.4813105 -0.2190106
 C 5.8236968 0.8911125 -0.1855321
 C 4.8916604 1.8011980 -0.7056407
 C 3.6992178 1.3449090 -1.2523826
 H -1.7284132 1.9428071 0.3681433
 H -0.0088501 0.2035003 -0.5482085
 H 4.1544045 -2.0119352 -0.8012023
 H 6.2828122 -1.1904501 0.1779211
 H 6.7605308 1.2544977 0.2380350
 H 5.1084926 2.8696563 -0.6889736
 H 2.9934302 2.0638094 -1.6703814
 H 2.1247212 -1.6706466 -1.8726384
 H 1.1118333 1.2020806 -2.4157375
 H 0.2880907 -0.4136881 -2.8150585
 H -4.0032035 2.2238048 0.2500110
 H -6.3151036 1.3036839 0.2320341
 H -6.6644916 -1.1532136 0.4121759
 H -4.7311740 -2.7005376 0.6141251
 H -2.4242795 -1.8103749 0.6464834
 H 0.2584093 0.7448731 1.0877488
 H -0.5017774 -0.8716914 0.7940004

Struktur [2+1]

33

C -3.3418929 -1.1099789 0.5780319
 C -3.0666483 0.2775728 0.5705606
 C -4.0315804 1.1506221 0.0191029
 C -5.2209205 0.6600699 -0.5116763
 C -5.4728200 -0.7156524 -0.4995651
 C -4.5297754 -1.5975045 0.0486096
 C -1.8450708 0.8480066 1.1152920

C -0.7761814 0.1868792 1.6286035
 C 0.8208717 0.0623298 -1.2117620
 C 2.0945248 -0.6221636 -1.1584222
 C 3.3852637 -0.0654796 -1.1494486
 C 4.5038800 -0.9484380 -1.0269541
 C 5.7956114 -0.4523600 -1.0135727
 C 6.0060703 0.9312284 -1.1197763
 C 4.9234600 1.8219480 -1.2421572
 C 3.6288356 1.3381404 -1.2612734
 H -1.8017818 1.9421265 1.0973975
 H 0.3492629 0.0504157 -0.1718521
 H 4.3223879 -2.0214249 -0.9441809
 H 6.6449669 -1.1287422 -0.9215918
 H 7.0242060 1.3230233 -1.1111390
 H 5.1102007 2.8922188 -1.3278151
 H 2.7931222 2.0292515 -1.3664517
 H 2.0514659 -1.7139795 -1.0727023
 H 0.8602527 1.1127519 -1.5176785
 H 0.0818783 -0.4962791 -1.8057677
 H -3.8359069 2.2248225 0.0174852
 H -5.9560888 1.3474719 -0.9305475
 H -6.4060436 -1.1033858 -0.9092862
 H -4.7345149 -2.6683084 0.0675885
 H -2.6273678 -1.8066783 1.0181958
 H 0.0509123 0.7379348 2.0764354
 H -0.7539239 -0.8995061 1.7302359

Struktur [3+7]

49

C -0.6277273 -0.0118419 -3.7334468
 C 0.3686950 0.3089299 -2.7893632
 C 1.1110781 1.4937932 -2.9770464
 C 0.8565404 2.3248727 -4.0642616
 C -0.1400514 1.9934150 -4.9905793

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

C	-0.8801026	0.8206748	-4.8235861	H	-3.3133266	2.8254528	0.9402974
C	0.5902964	-0.6132786	-1.6681032	H	-2.4426194	2.3126533	2.3786909
C	1.4542047	-0.4865946	-0.6287526	H	-1.6392618	3.4472624	1.2452459
C	1.6661165	-1.5276613	0.4452149	H	-3.0853825	0.4158191	-0.6107609
C	3.1360820	-1.9995999	0.4540589	H	-1.8798281	-0.6463100	0.1169432
C	1.2216537	-1.0039937	1.8099454	H	-3.0773947	-0.3713712	2.3625125
C	1.8334316	0.1126411	2.4044134	H	-4.2962160	0.6405233	1.5730922
C	1.4152014	0.5785121	3.6529889	H	-5.1076183	-1.7130182	1.7798046
C	0.3779873	-0.0661769	4.3341978	H	-4.9398079	-1.2833504	0.0669422
C	-0.2352798	-1.1816243	3.7576738	H	-3.7173481	-2.3073605	0.8548846
C	0.1823875	-1.6418169	2.5040901				
O	-0.5483539	1.5147215	0.2207205				
C	-1.7587258	1.4103217	0.6120243	Struktur [10+4]			
C	-2.3084150	2.5845137	1.3164607	49			
C	-2.5582685	0.1912696	0.3414990	C	0.8092551	0.7479289	-4.4577902
C	-3.6002304	-0.1955005	1.4100823	C	0.9933842	0.9051034	-3.0511610
C	-4.3827615	-1.4446741	1.0009175	C	1.4826015	2.1506218	-2.5579670
H	-0.2828135	-2.5319289	2.0729189	C	1.7639558	3.1828144	-3.4348284
H	-1.0226328	-1.7122018	4.2955699	C	1.5710324	3.0038657	-4.8163378
H	0.0659959	0.2853215	5.3183121	C	1.0947546	1.7875510	-5.3272632
H	1.9132034	1.4379446	4.1039448	C	0.6814650	-0.1847588	-2.2104111
H	2.6593801	0.6177608	1.8993682	C	0.6814987	-0.2575222	-0.7740147
H	3.4145054	-2.4212139	-0.5211868	C	1.2005372	-1.6135578	-0.1791612
H	3.8212934	-1.1691927	0.6744270	C	2.6932013	-1.7897916	-0.5112210
H	3.2824322	-2.7706285	1.2220774	C	0.9273626	-1.7139428	1.3080923
H	2.1073371	0.3926323	-0.5726357	C	1.5469932	-0.8491270	2.2259385
H	-0.1381112	0.6689368	-0.2129231	C	1.3090424	-0.9715617	3.5959570
H	-0.0105947	-1.5308979	-1.7081203	C	0.4513282	-1.9670522	4.0733501
H	-1.1955468	-0.9377363	-3.6155425	C	-0.1686659	-2.8355642	3.1716916
H	-1.6474448	0.5488482	-5.5490543	C	0.0647516	-2.7046136	1.8007521
H	-0.3288992	2.6434710	-5.8453132	O	-2.2639734	-0.2798728	-0.5486559
H	1.4462713	3.2319427	-4.2006768	C	-3.1582756	-0.1074420	0.2839729
H	1.9076831	1.7599050	-2.2804880	C	-4.6013963	-0.1966171	-0.1440581
H	1.0294105	-2.3949292	0.2044834	C	-2.8539409	0.2044858	1.7298722
				C	-3.4879332	1.5186649	2.2362559

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

C	-3.1181911	1.8057218	3.6930725	C	3.0976917	-0.1702174	3.6411146
H	-0.4173324	-3.3923174	1.1021124	C	3.5671290	1.1212261	3.3706877
H	-0.8290258	-3.6233603	3.5364670	C	3.0234890	1.8730691	2.3185929
H	0.2753058	-2.0705853	5.1444944	C	0.4746331	-0.5202640	0.9801425
H	1.8044781	-0.2962787	4.2946355	C	-0.0510824	-1.9090425	1.0985348
H	2.2372060	-0.0783571	1.8756221	C	0.7060651	-2.8735100	0.1485446
H	2.8548528	-1.7917159	-1.6004408	O	0.0038804	0.2554961	0.0530319
H	3.3021721	-0.9810009	-0.0826368	C	-2.0084325	0.1237294	-2.2335405
H	3.0661360	-2.7385078	-0.1042023	C	-1.2847702	-0.1716969	-3.5241423
H	1.1331483	0.6122642	-0.2779315	C	0.1606218	0.3193566	-3.4791632
H	-0.4372031	-0.2294213	-0.5291861	C	0.4702915	1.6831545	-3.3503318
H	0.3447689	-1.0931441	-2.7269609	C	1.7978350	2.1158811	-3.3268039
H	0.4362934	-0.2046629	-4.8379644	C	2.8419210	1.1919017	-3.4317879
H	0.9527565	1.6634507	-6.4004999	C	2.5479573	-0.1670936	-3.5620514
H	1.7997883	3.8224683	-5.5002994	C	1.2175864	-0.5967302	-3.5827455
H	2.1405849	4.1340630	-3.0593051	C	-2.5640276	-0.8156290	-1.4308978
H	1.6416823	2.2862575	-1.4887512	C	-3.3675436	-0.6173051	-0.2150347
H	0.6343097	-2.4172008	-0.6774284	C	-3.9188295	-1.7509283	0.4166148
H	-5.2027729	-0.7422415	0.5962698	C	-4.7011121	-1.6277962	1.5657037
H	-5.0193302	0.8210686	-0.2042858	C	-4.9450124	-0.3657663	2.1110813
H	-4.6805559	-0.6674232	-1.1293529	C	-4.4051839	0.7710388	1.4965322
H	-3.2450400	-0.6329329	2.3348346	C	-3.6272344	0.6496191	0.3481932
H	-1.7628537	0.2202904	1.8609623	C	-2.0624695	0.4275989	-4.7175086
H	-3.1546522	2.3513650	1.5959799	H	0.2586851	-3.8716046	0.2296747
H	-4.5827101	1.4659508	2.1378161	H	0.9953606	-1.6591242	-3.7117464
H	-3.5704889	2.7476286	4.0311242	H	3.3544898	-0.8944677	-3.6653507
H	-3.4722224	1.0057725	4.3591765	H	3.8781438	1.5318624	-3.4289207
H	-2.0295811	1.8911163	3.8209602	H	2.0178277	3.1812431	-3.2431432
Struktur [3+8]				H	-0.3306711	2.4229358	-3.2876863
53				H	-3.0780850	0.0122527	-4.7675460
C	2.0111916	1.3400381	1.5363955	H	-2.1453916	1.5201089	-4.6332505
C	1.5218063	0.0333858	1.7998262	H	-1.5442652	0.2001280	-5.6586275
C	2.0821466	-0.7136465	2.8662073	H	-2.1340826	1.1860843	-1.9931593
				H	-0.7219474	-0.1507303	-0.5284078

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H	-2.4543861	-1.8632214	-1.7389602	C	1.5276071	0.2765894	-4.5021439
H	-3.7491293	-2.7383620	-0.0195276	C	2.4487840	-0.7645640	-4.3552869
H	-5.1293737	-2.5173820	2.0287897	C	2.0838681	-1.9150506	-3.6520057
H	-5.5606960	-0.2637234	3.0051079	C	0.8064476	-2.0203524	-3.0959139
H	-4.6032836	1.7597028	1.9122289	C	-2.9795046	-0.2818956	-0.7570595
H	-3.2312246	1.5510995	-0.1223182	C	-3.8364617	0.6711975	-0.1567026
H	-1.2562649	-1.2663434	-3.6520478	C	-4.8771187	0.2006104	0.6961857
H	0.0354984	-2.2621776	2.1323811	C	-5.7436000	1.0905811	1.3109493
H	-1.1229227	-1.8940252	0.8457068	C	-5.5929718	2.4664863	1.0884497
H	0.6354964	-2.5443722	-0.8960241	C	-4.5768040	2.9547069	0.2485822
H	1.7672965	-2.9458349	0.4170464	C	-3.7080874	2.0735845	-0.3713239
H	1.7206769	-1.7158113	3.0913117	C	-2.6132033	-1.0457233	-3.7412546
H	3.5246182	-0.7470217	4.4610452	H	2.5139937	2.5845141	-0.4877472
H	4.3624431	1.5462117	3.9844248	H	0.5267820	-2.9257075	-2.5524388
H	3.3982430	2.8758458	2.1146678	H	2.7921798	-2.7371455	-3.5417440
H	1.5910664	1.9136213	0.7118677	H	3.4428708	-0.6825897	-4.7959380
				H	1.8009995	1.1737207	-5.0590487
Struktur [10+5]				H	-0.4621274	0.9811087	-4.0958454
53				H	-3.6091225	-1.2330073	-3.3111675
				H	-2.6338107	-0.0555163	-4.2183185
C	1.2359808	-1.7755989	2.8139825	H	-2.4289865	-1.7903118	-4.5265022
C	1.9774531	-0.9898094	1.9075271	H	-1.6633351	0.9604588	-1.8913796
C	3.3437743	-0.7589514	2.1625533	H	-0.9681762	-0.2436747	-0.7428081
C	3.9500638	-1.2987965	3.2952216	H	-3.2199034	-1.3300673	-0.5353289
C	3.2034604	-2.0768985	4.1843588	H	-4.9802798	-0.8734155	0.8604599
C	1.8448701	-2.3146624	3.9411832	H	-6.5379054	0.7254331	1.9614961
C	1.2947784	-0.4307675	0.7167165	H	-6.2764369	3.1683196	1.5684466
C	2.0316746	0.4786380	-0.2424625	H	-4.4804593	4.0274311	0.0818440
C	2.0078979	1.9424481	0.2447561	H	-2.9297876	2.4529754	-1.0327313
O	0.0890207	-0.6838651	0.5301642	H	-1.5826126	-2.1214702	-2.1791149
C	-1.8024087	-0.0723335	-1.5423981	H	3.0697553	0.1442855	-0.3690643
C	-1.5227986	-1.1295432	-2.6561919	H	1.5380041	0.3968704	-1.2203064
C	-0.1288756	-0.9849255	-3.2377065	H	0.9768460	2.3032575	0.3607175
C	0.2493784	0.1649393	-3.9509563	H	2.5178362	2.0592735	1.2099499

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

H	3.9420640	-0.1595295	1.4774105	H	2.4723557	1.5464512	1.2985110
H	5.0080249	-1.1155782	3.4837684	H	4.8492927	-1.1181689	-0.6726154
H	3.6808839	-2.5010392	5.0685239	H	4.6309308	0.3287882	0.3424491
H	1.2650872	-2.9230157	4.6358994	H	4.9318499	-1.2475231	1.1035399
H	0.1797841	-1.9514875	2.6123945	H	2.4209589	0.6883947	-1.0064562
Struktur [3+9]				H	0.3065138	0.0781796	-0.5410558
47				H	1.3590536	-2.1345045	-1.6193902
C	-3.4842743	0.0613142	1.5346473	H	-0.0563350	-2.4502149	-3.4388763
C	-2.5292681	1.0775789	0.8756042	H	-1.1015913	-1.7002143	-5.5597150
C	-1.3638956	0.2579623	0.4656007	H	-0.7187332	0.6206492	-6.3843922
C	-1.3802931	-1.0834639	1.0977752	H	0.7235982	2.1766146	-5.0807083
C	-2.5325778	-1.0042090	2.1219699	H	1.7731068	1.4392946	-2.9768658
O	-0.4952172	0.7078920	-0.3462610	H	2.7507213	-2.1129569	0.2474931
C	2.2164671	-0.3787084	-0.8557052	H	-0.3868597	-1.3597905	1.4940135
C	2.9020684	-1.0239864	0.3273517	H	-1.6033471	-1.8095577	0.2904539
C	2.3128450	-0.5856839	1.6655536	H	-2.1337691	-0.6733283	3.0914084
C	2.1625149	0.7702236	2.0015536	H	-3.0192644	-1.9732568	2.2771553
C	1.6452161	1.1474397	3.2440305	H	-4.1277920	0.5239434	2.2907693
C	1.2735214	0.1750645	4.1784025	H	-4.1378621	-0.3821408	0.7694093
C	1.4250471	-1.1770037	3.8613076	H	-2.9239314	1.6907709	0.0535475
C	1.9363945	-1.5513659	2.6138235	H	-2.1380958	1.7926596	1.6286671
C	1.5029792	-1.0598851	-1.7894867	Struktur [10+6]			
C	0.9100766	-0.5564425	-3.0339075	47			
C	0.1003196	-1.4277519	-3.7902712	C	-3.7465818	-0.4760083	2.5513599
C	-0.4852773	-1.0088030	-4.9844010	C	-3.4144838	-1.0297990	1.1556685
C	-0.2696185	0.2913806	-5.4469779	C	-1.9937732	-0.5662268	0.8868459
C	0.5392548	1.1671023	-4.7119097	C	-1.6069527	0.4787159	1.9152729
C	1.1250466	0.7500486	-3.5204111	C	-2.9183961	0.8247051	2.6404388
C	4.4219943	-0.7479068	0.2691245	O	-1.2855977	-0.9908196	-0.0234334
H	2.0697812	-2.6108110	2.3812711	C	1.4660228	-0.4766122	-0.8722861
H	1.1600930	-1.9442325	4.5902088	C	2.3531223	-1.3100899	0.1099077
H	0.8891760	0.4709742	5.1551262	C	2.1797511	-0.8599762	1.5481509
H	1.5535358	2.2059539	3.4924083	C	2.5677760	0.4240708	1.9651993

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

H	2.5807494	2.2301937	-3.2468577	C	1.9955306	1.4388458	-3.4473673
H	0.1537977	1.8183623	-3.4305244	C	3.0057341	0.4728716	-3.4025866
H	-2.8192518	-0.4311559	-4.6618869	C	2.6726505	-0.8628322	-3.1650435
H	-1.6810868	0.9316915	-4.7174609	C	1.3375705	-1.2271760	-2.9675352
H	-1.2061313	-0.6423546	-5.3927065	C	-2.9515854	-0.5614515	-1.0309078
H	-1.8855169	1.1661324	-2.0423352	C	-4.0034343	0.0602397	-0.3110177
H	-0.9864145	-0.2769905	-0.3617325	C	-5.0041852	-0.7707582	0.2688442
H	-2.9045061	-1.6609807	-1.3724717	C	-6.0558357	-0.2172437	0.9830591
H	-4.3269292	-1.9502063	0.4479522	C	-6.1312832	1.1739143	1.1340106
H	-5.8533005	-1.0779437	2.1979910	C	-5.1569236	2.0144093	0.5681642
H	-6.1241594	1.3812883	2.5018577	C	-4.1057042	1.4708217	-0.1497449
H	-4.8709788	2.9559785	1.0351695	C	-1.9869440	-0.4371014	-4.0632638
H	-3.3632395	2.0989575	-0.7157914	H	1.5676912	0.5140121	-0.4731626
H	-1.3387505	-1.6824043	-3.1149700	H	1.0858141	-2.2746914	-2.7863644
H	3.3207767	0.8031409	0.1141907	H	3.4514972	-1.6260362	-3.1407194
H	5.0188914	0.8340490	1.9475440	H	4.0452005	0.7591826	-3.5663153
H	4.3781729	0.0790705	4.2268281	H	2.2451335	2.4820320	-3.6456017
H	2.0697555	-0.7002696	4.7091864	H	-0.1126357	1.8371338	-3.3148916
H	0.3621192	-0.7293497	2.8932408	H	-3.0108429	-0.8154070	-3.9253711
Struktur [10+13]				H	-2.0512238	0.6348170	-4.2988751
47				H	-1.5437678	-0.9430049	-4.9309677
C	1.8389125	-0.6065932	2.7976771	H	-1.8011585	1.1147690	-1.6760423
C	2.1774907	-0.0484145	1.5470473	H	-1.0159618	-0.1507035	-0.6782478
C	3.4867542	0.4172209	1.3128258	H	-3.0248544	-1.6544476	-1.1084852
C	4.4472818	0.3278408	2.3166266	H	-4.9304581	-1.8526297	0.1449069
C	4.1038321	-0.2266476	3.5540518	H	-6.8194487	-0.8578273	1.4235080
C	2.8021771	-0.6932209	3.7939781	H	-6.9595891	1.6118335	1.6927405
C	1.2029515	0.0641901	0.4737963	H	-5.2361748	3.0945683	0.6897387
O	0.0203615	-0.3071824	0.5623086	H	-3.3595301	2.1257707	-0.5987418
C	-1.7741115	0.0196626	-1.5816211	H	-1.1360771	-1.7687652	-2.5939299
C	-1.1324969	-0.6864639	-2.8050561	H	3.7385984	0.8451639	0.3403108
C	0.3147763	-0.2688430	-3.0079929	H	5.4611035	0.6870129	2.1401734
C	0.6620671	1.0692117	-3.2556654	H	4.8555623	-0.2977806	4.3412665
				H	2.5499279	-1.1234658	4.7633812

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H 0.8220736 -0.9631648 2.9633835

Struktur [3+16]

57

C -0.4145938 2.3920071 0.5989718

C -0.4656695 1.6461393 -0.6015428

C -0.2087312 2.2907958 -1.8337755

C 0.0985315 3.6468502 -1.8577770

C 0.1273825 4.3803157 -0.6660689

C -0.1347958 3.7531973 0.5581477

C -0.7654117 0.2246132 -0.5584299

C -1.5307117 -0.4763132 -1.5645276

C -2.4674031 0.2110155 -2.3747838

C -3.2241196 -0.4881364 -3.3072160

C -3.0530188 -1.8700319 -3.4521983

C -2.1307281 -2.5612386 -2.6538229

C -1.3803136 -1.8778316 -1.7079714

O -0.3645301 -0.5060425 0.4488113

C 2.1667434 -0.6462574 2.1324407

C 3.3910313 -0.5109036 1.2616399

C 3.1539221 -1.0804479 -0.1347819

C 2.8907483 -2.4454413 -0.3358210

C 2.7001432 -2.9564993 -1.6215817

C 2.7694433 -2.1109501 -2.7332012

C 3.0297918 -0.7515685 -2.5473193

C 3.2166394 -0.2430535 -1.2578801

C 1.5710279 0.3785737 2.7880846

C 0.4478205 0.3175680 3.7342173

C 0.0891010 1.4910799 4.4279476

C -0.9551675 1.4918645 5.3529140

C -1.6697150 0.3173823 5.5991931

C -1.3296211 -0.8564895 4.9164183

C -0.2847931 -0.8590001 3.9960828

C 4.6065493 -1.1728786 1.9517697

168

H 3.4410480 0.8178370 -1.1226087

H 3.1086004 -0.0868791 -3.4090475

H 2.6389793 -2.5135032 -3.7383333

H 2.5162621 -4.0233799 -1.7575240

H 2.8547722 -3.1268153 0.5168263

H 4.8041923 -0.7003988 2.9233257

H 4.4349859 -2.2444202 2.1243039

H 5.5011939 -1.0706072 1.3228795

H 1.8051811 -1.6694865 2.2859454

H 0.3405165 -0.0829409 1.0336956

H 2.0009239 1.3783712 2.6501050

H 0.6586139 2.4069400 4.2528741

H -1.2063136 2.4082878 5.8880499

H -2.4849431 0.3125639 6.3231570

H -1.8810821 -1.7773503 5.1096106

H -0.0331284 -1.7878313 3.4817836

H 3.6097307 0.5635794 1.1481141

H -2.6302669 1.2784157 -2.2311523

H -3.9592280 0.0388122 -3.9151691

H -3.6459900 -2.4140468 -4.1884603

H -2.0002602 -3.6361307 -2.7779590

H -0.6478767 -2.4015551 -1.0954182

H -0.2022321 1.7103736 -2.7556167

H 0.3206108 4.1355600 -2.8063549

H 0.3541867 5.4467473 -0.6911172

H -0.1310775 4.3334303 1.4807915

H -0.6536197 1.9157910 1.5517128

Struktur [10+15]

57

C -0.5711935 2.4089215 0.2827245

C -0.4835673 1.6440600 -0.8960556

C 0.0220408 2.2383452 -2.0660740

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

C	0.4464280	3.5674392	-2.0504316	H	4.9936239	-0.3301626	1.4684287
C	0.3411511	4.3239741	-0.8798314	H	1.3436541	-1.5011731	2.1595919
C	-0.1757854	3.7450781	0.2847517	H	0.6326043	-0.2133918	1.1900220
C	-0.8953185	0.2158809	-0.8607259	H	1.6814023	1.4720363	2.8785677
C	-1.6334323	-0.3872552	-1.9899191	H	0.8033152	2.2993383	4.8291832
C	-2.4221686	0.3925024	-2.8595540	H	-0.5028933	2.0220471	6.9293352
C	-3.1492347	-0.2176477	-3.8799041	H	-1.5171109	-0.1855018	7.4669323
C	-3.0862371	-1.6038748	-4.0510335	H	-1.2332084	-2.1171700	5.9294690
C	-2.3051166	-2.3864181	-3.1911059	H	0.0751045	-1.8658328	3.8446368
C	-1.5922518	-1.7863437	-2.1593170	H	2.8650186	0.8326766	0.8093176
O	-0.6390291	-0.4877897	0.1424555	H	-2.4899626	1.4705705	-2.7148416
C	1.5319416	-0.4439339	1.9212229	H	-3.7701526	0.3875503	-4.5407697
C	2.8420277	-0.2263326	1.1155382	H	-3.6504732	-2.0778375	-4.8551939
C	2.8932533	-1.0705031	-0.1453437	H	-2.2567009	-3.4667387	-3.3302326
C	2.8606590	-2.4730506	-0.0860774	H	-0.9821087	-2.3806987	-1.4799114
C	2.9428407	-3.2403526	-1.2493126	H	0.1061230	1.6484423	-2.9789839
C	3.0678215	-2.6172112	-2.4941966	H	0.8536816	4.0168620	-2.9565472
C	3.1084244	-1.2231464	-2.5664596	H	0.6543162	5.3685932	-0.8764560
C	3.0191059	-0.4585703	-1.4003293	H	-0.2817135	4.3446695	1.1897211
C	1.2855986	0.4549479	3.0008097	H	-0.9982012	1.9540125	1.1778343
C	0.5306274	0.2418720	4.1816385				
C	0.3531510	1.3362034	5.0764298				
C	-0.3746422	1.1826681	6.2463040	Struktur [3+2]			
C	-0.9450925	-0.0620197	6.5462939	49			
C	-0.7852461	-1.1559069	5.6782530	C	2.4364226	-0.5114599	2.0475297
C	-0.0534814	-1.0141269	4.5118659	C	1.4886120	0.5567273	2.0088762
C	4.0604657	-0.4937687	2.0227376	C	1.2436930	1.2982222	3.2063361
H	3.0599804	0.6313456	-1.4637249	C	1.9276989	0.9987824	4.3742720
H	3.2187208	-0.7287264	-3.5325076	C	2.8574874	-0.0493010	4.3818414
H	3.1428833	-3.2165327	-3.4020796	C	3.1056898	-0.8050220	3.2201489
H	2.9207526	-4.3288694	-1.1828558	C	0.8170053	0.9418757	0.8344674
H	2.7837990	-2.9814733	0.8777687	C	0.9415812	0.3732587	-0.5009982
H	4.0535550	0.1748382	2.8975789	C	-2.3179911	-0.7913046	-1.3849868
H	4.0672419	-1.5298484	2.3901361	C	-2.2897135	-1.4631602	-2.7289304
				C	-1.2616811	-0.7725420	-3.6270479

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

C	-1.4491445	0.5423716	-4.0824217	H	2.6394441	-1.0909421	1.1477145
C	-0.4965895	1.1583315	-4.8976346	H	0.1437789	1.7986344	0.9333350
C	0.6603454	0.4689351	-5.2720884	H	1.7423445	-0.3619816	-0.6234481
C	0.8573670	-0.8399306	-4.8257641	H	1.0313609	1.1686766	-1.2586127
C	-0.0948771	-1.4517533	-4.0055396				
C	-1.9971224	-1.3875166	-0.2096719				
C	-2.0172055	-0.7881379	1.1196763	Struktur [10+1]			
C	-1.6654461	-1.5866590	2.2314252	49			
C	-1.7009962	-1.0765725	3.5251799	C	2.1565023	-0.9444925	1.5631910
C	-2.0942778	0.2504609	3.7482143	C	1.9142355	0.4407934	1.4008850
C	-2.4460562	1.0603967	2.6628205	C	1.4350504	1.1641401	2.5140979
C	-2.3978532	0.5554999	1.3651679	C	1.2125524	0.5381721	3.7381204
C	-3.7013928	-1.4889378	-3.3558682	C	1.4663588	-0.8313897	3.8817207
H	0.0601985	-2.4805058	-3.6717171	C	1.9410384	-1.5683404	2.7894733
H	1.7485846	-1.3926006	-5.1264550	C	2.1650902	1.1553058	0.1494898
H	1.3978816	0.9457504	-5.9184943	C	2.6174500	0.6371385	-1.0102470
H	-0.6649992	2.1760839	-5.2524474	C	-0.9423440	-0.2203929	-0.8481307
H	-2.3554271	1.0910662	-3.8173740	C	-1.2566164	-1.1995849	-2.0664248
H	-4.4012355	-2.0422867	-2.7151789	C	-0.9021273	-0.5218828	-3.3710970
H	-4.0991154	-0.4744651	-3.4964823	C	-1.6826998	0.5253452	-3.8902101
H	-3.6657659	-1.9776843	-4.3385632	C	-1.3463851	1.1326674	-5.1001724
H	-2.6455156	0.2544330	-1.3920789	C	-0.2221668	0.7038353	-5.8125590
H	-0.0281896	-0.1227584	-0.7676052	C	0.5630050	-0.3361908	-5.3076755
H	-1.6951342	-2.4404058	-0.2401040	C	0.2276643	-0.9378927	-4.0937463
H	-1.3814318	-2.6277237	2.0653816	C	-1.0792845	-0.8800705	0.4404151
H	-1.4415016	-1.7172526	4.3686626	C	-1.9237838	-0.5478397	1.5170035
H	-2.1511050	0.6411621	4.7647286	C	-1.9241029	-1.3963850	2.6672745
H	-2.7767222	2.0862773	2.8315366	C	-2.7659886	-1.1357072	3.7366032
H	-2.7037665	1.1941725	0.5352473	C	-3.6186201	-0.0240922	3.6907739
H	-1.9570046	-2.5036700	-2.5854927	C	-3.6288096	0.8342737	2.5755112
H	0.5250106	2.1177263	3.1792092	C	-2.7957901	0.5831903	1.5014370
H	1.7489969	1.5772488	5.2803618	C	-2.7117843	-1.6811627	-2.0041852
H	3.4010209	-0.2814508	5.2988371	H	0.8389053	-1.7584331	-3.7104715
H	3.8343552	-1.6150769	3.2471455	H	1.4341669	-0.6841266	-5.8638823
				H	0.0375805	1.1757637	-6.7605595

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

H	-1.9665029	1.9392458	-5.4928024	C	-1.9555156	-2.0137836	0.1470692
H	-2.5708795	0.8668155	-3.3546743	C	1.2481712	-1.3153577	-0.1743438
H	-2.9035809	-2.2438222	-1.0780945	C	2.5864003	-0.8327132	-0.7711777
H	-3.4233589	-0.8438279	-2.0397162	C	1.0887695	-2.8050874	-0.5077619
H	-2.9306251	-2.3379276	-2.8560222	C	0.6973495	-3.2253163	-1.7866146
H	-1.5427476	0.6932855	-0.9415234	C	0.6247983	-4.5847665	-2.0976835
H	0.1273747	0.0633299	-0.9676278	C	0.9444857	-5.5453407	-1.1342586
H	-0.4798890	-1.7878829	0.5742307	C	1.3441144	-5.1376200	0.1401983
H	-1.2593923	-2.2607892	2.6824086	C	1.4157723	-3.7765012	0.4484248
H	-2.7705138	-1.7919757	4.6065811	C	-1.0969203	-0.2129160	1.7211662
H	-4.2856661	0.1788071	4.5298901	C	-0.5075959	-1.0375112	2.6945422
H	-4.2984743	1.6940455	2.5605014	C	-0.3901412	-0.6145804	4.0224311
H	-2.8080275	1.2471849	0.6379955	C	-0.8796218	0.6364640	4.4124454
H	-0.5911138	-2.0694264	-1.9470229	C	-1.4981216	1.4564226	3.4635984
H	1.2580960	2.2367067	2.4116683	C	-1.5998394	1.0336848	2.1341424
H	0.8596189	1.1203709	4.5900246	O	0.6552570	2.5398677	0.1172874
H	1.3188016	-1.3173859	4.8468571	C	1.2850659	2.7753518	1.2061448
H	2.1641644	-2.6301364	2.9034737	C	1.3896858	4.1963362	1.5916262
H	2.5558786	-1.5270501	0.7316074	C	2.7211506	4.8036982	1.0299126
H	1.9541879	2.2289027	0.1833270	C	2.8672541	6.2674780	1.4465658
H	2.8786607	-0.4160955	-1.1248433	C	1.8959802	1.7103293	2.0188245
H	2.7740940	1.2721227	-1.8812366	H	-0.1622406	-2.0367316	2.4258056
Struktur [11+7]				H	0.0649975	-1.2757360	4.7611904
65				H	-0.8078270	0.9543678	5.4531736
C	-2.3293296	0.6067468	-2.5308138	H	-1.9245046	2.4153108	3.7629962
C	-0.9897906	1.0306267	-2.4149160	H	-2.1101589	1.6696653	1.4063685
C	-0.6086303	2.2034115	-3.1004976	H	-2.1209239	-2.2859789	-0.9038264
C	-1.5341974	2.9530082	-3.8234320	H	-1.3598141	-2.8154750	0.5979971
C	-2.8647431	2.5321066	-3.9022929	H	-2.9285611	-1.9790367	0.6560860
C	-3.2531144	1.3507660	-3.2654004	H	1.0326730	0.3470359	-2.1955903
C	0.0598023	0.2801593	-1.6967045	H	-2.6447792	-0.3375477	-2.0890169
C	0.0142337	-0.5017553	-0.5747614	H	-4.2803684	0.9954417	-3.3539480
C	-1.2700913	-0.6340613	0.2608182	H	-3.5897452	3.1089173	-4.4771721
				H	-1.2146163	3.8584108	-4.3405858

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H	0.4347065	2.5259643	-3.0667191	C	-2.0847165	-2.0518204	-0.0054074
H	1.7410465	-3.4669494	1.4450701	C	1.0817575	-1.3043233	0.2538721
H	1.6037826	-5.8793221	0.8965777	C	2.4524913	-0.6146879	0.1345855
H	0.8848724	-6.6066111	-1.3770329	C	1.0429001	-2.5632183	-0.5990255
H	0.3174572	-4.8951308	-3.0971529	C	0.8563625	-2.5254913	-1.9856367
H	0.4400894	-2.4860343	-2.5480322	C	0.9217691	-3.6867721	-2.7578446
H	2.7788109	0.2380294	-0.5939778	C	1.1758840	-4.9169434	-2.1444657
H	3.4100188	-1.4025874	-0.3215793	C	1.3638068	-4.9725797	-0.7620501
H	2.6347156	-1.0040823	-1.8548802	C	1.2949056	-3.8062168	0.0036430
H	1.3338791	-1.2592605	0.9240908	C	-1.4011167	-0.8256244	2.1373991
H	-1.9695331	0.1002990	-0.1623017	C	-1.2131427	-2.0183683	2.8512079
H	0.5717342	1.5540959	-0.1876304	C	-1.1314561	-2.0132516	4.2469303
H	2.7685492	2.0872500	2.5667454	C	-1.2420344	-0.8153304	4.9556072
H	1.1402342	1.4186503	2.7788859	C	-1.4389573	0.3796278	4.2588348
H	2.1443922	0.8153393	1.4384895	C	-1.5163944	0.3709243	2.8650418
H	1.4020316	4.2761633	2.6883797	O	0.9144577	2.5116492	0.7427846
H	0.5376111	4.7566924	1.1848839	C	1.3234101	3.4310801	1.4544090
H	3.5765709	4.2171355	1.3973261	C	1.6866507	4.7714001	0.8539673
H	2.7106956	4.7146436	-0.0660337	C	3.1859488	4.8268974	0.4708626
H	3.7991806	6.6787184	1.0362599	C	3.5730337	6.1752885	-0.1396496
H	2.0351163	6.8775799	1.0696954	C	1.5040225	3.2580417	2.9403648
H	2.9046676	6.3743794	2.5394102	H	-1.1446718	-2.9699468	2.3231561
				H	-0.9916482	-2.9533519	4.7820058
Struktur [12+4]				H	-1.1896113	-0.8146250	6.0447303
65				H	-1.5506710	1.3180108	4.8037489
C	-2.4174940	0.6546207	-2.1753828	H	-1.6903804	1.3084618	2.3306678
C	-1.0143246	0.9084151	-2.1795323	H	-2.1514047	-1.9902243	-1.1001025
C	-0.4895235	1.7653227	-3.1957634	H	-1.4740850	-2.9348917	0.2131035
C	-1.3166823	2.3480807	-4.1407837	H	-3.0928755	-2.2290518	0.3934341
C	-2.6939165	2.0878214	-4.1055493	H	0.9595674	0.6737821	-1.5047796
C	-3.2369264	1.2413392	-3.1267087	H	-2.8522234	-0.0164036	-1.4412824
C	-0.0679031	0.3819035	-1.2611548	H	-4.3076999	1.0381101	-3.1194241
C	-0.1396789	-0.3247692	0.0029276	H	-3.3496001	2.5413487	-4.8502434
C	-1.4978680	-0.7726993	0.6113904	H	-0.9015950	3.0017965	-4.9075462

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

H	0.5833558	1.9637052	-3.2102462	O	1.6783370	0.9139083	-0.1515960
H	1.4496595	-3.8584149	1.0836450	C	-0.5222613	-1.6151018	0.0517465
H	1.5629275	-5.9277318	-0.2746072	C	-1.6911295	-1.3349795	1.0001165
H	1.2193384	-5.8275367	-2.7425579	C	-2.6026877	-2.5593229	1.1643648
H	0.7700283	-3.6337147	-3.8364771	C	-2.0800856	-3.8219510	1.4777399
H	0.6509857	-1.5732280	-2.4870028	C	-2.9273782	-4.9108433	1.6937365
H	2.4932036	0.3084737	0.7290983	C	-4.3129990	-4.7545608	1.6003489
H	3.2310377	-1.2957076	0.5026740	C	-4.8455798	-3.5001225	1.2955319
H	2.7135344	-0.3776076	-0.9068400	C	-3.9945952	-2.4125894	1.0809081
H	0.9583903	-1.6044500	1.3050769	C	0.7118242	-1.8837920	0.5725438
H	-2.1987446	0.0547281	0.4095287	C	1.9704725	-2.3613600	-0.0294368
H	0.2067257	0.5743573	0.6178861	C	2.0697246	-3.1386841	-1.2023091
H	2.4907184	3.6268463	3.2574292	C	3.3095944	-3.5757329	-1.6708592
H	0.7614331	3.8816967	3.4638736	C	4.4822682	-3.2589176	-0.9813944
H	1.3735230	2.2127027	3.2387617	C	4.4037590	-2.5196295	0.2025451
H	1.4685142	5.5757224	1.5738016	C	3.1654361	-2.0887183	0.6725328
H	1.0726857	4.9281851	-0.0444570	C	-0.8016370	-1.6650559	-1.4581816
H	3.8028463	4.6339726	1.3627678	C	-1.4395077	-0.3851740	-2.0001715
H	3.4003970	4.0144957	-0.2407806	C	-2.8188305	-0.1251149	-1.9292233
H	4.6375233	6.1885872	-0.4102196	C	-3.3586785	1.0486730	-2.4633057
H	2.9924175	6.3835929	-1.0499527	C	-2.5328547	1.9864695	-3.0896299
H	3.3971442	6.9995049	0.5663118	C	-1.1624595	1.7353063	-3.1872260
Struktur [11+8]				C	-0.6264700	0.5612657	-2.6483546
69				C	-1.5752668	-2.9263669	-1.9023357
C	-0.7712470	2.2894191	0.5958515	C	-1.3027721	-0.8275457	2.4027664
C	0.5339894	2.7840424	0.8449355	H	4.9795889	2.7853755	1.1031057
C	0.6942300	3.9542530	1.6321854	H	-3.4883702	-0.8608428	-1.4814923
C	-0.4138824	4.5826590	2.1807467	H	-4.4348550	1.2201870	-2.4093427
C	-1.6980488	4.0839662	1.9223407	H	-2.9587519	2.8928330	-3.5212696
C	-1.8740108	2.9472898	1.1229743	H	-0.5123741	2.4410261	-3.7068122
C	1.6919721	2.1340226	0.2902495	H	0.4405100	0.3544707	-2.7658948
C	3.0298419	2.7794107	0.1572646	H	-1.0738004	-3.8381831	-1.5510837
C	4.0063800	2.3060833	1.2643590	H	-2.5967147	-2.9497488	-1.5058970
				H	-1.6299308	-2.9575121	-2.9993851

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H	0.8009170	-1.7692076	1.6577666	C	-1.1775492	4.6489707	0.7448108
H	1.1725460	-3.4529118	-1.7321529	C	1.6351844	2.1309528	0.9700681
H	3.3562482	-4.1857301	-2.5737934	C	3.1066108	2.0765280	1.3418787
H	5.4474381	-3.6082305	-1.3491886	C	3.3116556	2.1242566	2.8693089
H	5.3086491	-2.2963855	0.7693377	O	1.0385823	1.0725370	0.7214373
H	3.1096630	-1.5383855	1.6150852	C	-0.6470973	-1.3817102	-0.2098110
H	-4.4211245	-1.4322233	0.8533203	C	-1.8497169	-1.5586761	0.8129617
H	-5.9258499	-3.3658249	1.2255825	C	-2.2993292	-2.9989709	0.9987583
H	-4.9738092	-5.6059640	1.7657602	C	-1.4047815	-4.0311055	1.3053578
H	-2.5031762	-5.8865241	1.9346214	C	-1.8545686	-5.3272048	1.5638332
H	-0.9992522	-3.9606162	1.5465845	C	-3.2225786	-5.6114897	1.5181050
H	-0.6524060	0.0598869	2.3605937	C	-4.1286130	-4.5935779	1.2143681
H	-2.2122779	-0.5547636	2.9542925	C	-3.6701358	-3.2998499	0.9541580
H	-0.7933191	-1.6007694	2.9936259	C	0.6264888	-1.8473820	0.3121289
H	-2.3128091	-0.5546506	0.5313138	C	1.7911160	-2.4391903	-0.2437870
H	0.1853415	-1.7116860	-1.9401330	C	1.9365616	-2.9057988	-1.5831727
H	0.8749029	0.3401653	0.0526765	C	3.1342780	-3.4621582	-2.0041950
H	2.9321043	3.8702487	0.1625824	C	4.2132098	-3.5789515	-1.1148233
H	3.4344145	2.4786372	-0.8210332	C	4.0968101	-3.1377453	0.2112026
H	3.6483983	2.5808845	2.2649195	C	2.9058083	-2.5772642	0.6398691
H	4.1438873	1.2190845	1.2229957	C	-1.0216462	-1.5303236	-1.7106435
H	1.6891949	4.3475739	1.8357912	C	-1.9907500	-0.4167222	-2.1141414
H	-0.2851692	5.4677852	2.8030943	C	-3.3580303	-0.6332501	-2.3364207
H	-2.5686138	4.5930640	2.3379064	C	-4.1991825	0.4210640	-2.7060817
H	-2.8764446	2.5826636	0.9019518	C	-3.6874190	1.7105526	-2.8628162
H	-0.9258655	1.4350682	-0.0666189	C	-2.3255458	1.9404338	-2.6504145
				C	-1.4890630	0.8858723	-2.2810819
Struktur [12+5]				C	-1.4936654	-2.9332682	-2.1189138
69				C	-1.5881251	-0.8934907	2.1759416
C	-0.4751317	3.4485871	0.7558189	H	4.3803361	2.0432648	3.1077302
C	0.9197153	3.4350895	0.9523363	H	-3.7798295	-1.6335987	-2.2370911
C	1.5913610	4.6599624	1.1326901	H	-5.2584933	0.2287919	-2.8810377
C	0.8864281	5.8625747	1.1180289	H	-4.3432427	2.5289068	-3.1615981
C	-0.4977453	5.8594344	0.9260973	H	-1.9096477	2.9392624	-2.7880616

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

H	-0.4217275	1.0743928	-2.1382378	C	1.0443049	1.1735869	2.0803140
H	-0.7792866	-3.7122893	-1.8205761	C	1.2695143	2.0947272	3.2219029
H	-2.4481795	-3.2010317	-1.6521275	C	1.9481661	1.2115584	4.2880566
H	-1.6224783	-2.9826934	-3.2088354	C	1.3688842	-0.1931528	4.0142096
H	0.7455705	-1.5989561	1.3717916	O	0.7692291	1.6315401	0.9268037
H	1.1064950	-2.8438899	-2.2796113	C	-0.0150168	-0.4750280	-1.2744287
H	3.2357718	-3.8182102	-3.0292962	C	0.9165666	-1.6665629	-1.0355193
H	5.1490089	-4.0229887	-1.4573082	C	0.7318469	-2.7608528	-2.0958831
H	4.9373169	-3.2370831	0.8977340	C	0.7638481	-2.4601531	-3.4647424
H	2.8045732	-2.2254635	1.6677640	C	0.6650249	-3.4751624	-4.4188055
H	-4.3864841	-2.5086659	0.7219257	C	0.5343818	-4.8075566	-4.0179880
H	-5.1978185	-4.8055833	1.1766135	C	0.5095320	-5.1191924	-2.6569046
H	-3.5774678	-6.6240701	1.7118399	C	0.6086448	-4.1013158	-1.7046510
H	-1.1389687	-6.1164053	1.7971319	C	0.4878254	0.6752602	-1.8206379
H	-0.3284515	-3.8315236	1.3448920	C	-0.1731990	1.9019569	-2.3087174
H	-1.2296345	0.1393768	2.0622492	C	-1.4338714	1.9255766	-2.9393508
H	-2.5226738	-0.8718500	2.7518481	C	-1.9728288	3.1220379	-3.4130178
H	-0.8617835	-1.4534905	2.7822301	C	-1.2692899	4.3207631	-3.2708343
H	-2.6718534	-1.0080656	0.3313222	C	-0.0051215	4.3127131	-2.6745185
H	-0.0977832	-1.3048578	-2.2701203	C	0.5389937	3.1162055	-2.2126527
H	-0.4231921	-0.2812952	-0.0469509	C	-1.5111737	-0.6251780	-0.9552935
H	3.6558583	2.9007179	0.8648628	C	-1.7916925	-0.9428691	0.5143212
H	3.5039926	1.1357371	0.9382630	C	-1.6852993	-2.2363239	1.0550026
H	2.9381323	3.0618194	3.3011874	C	-1.9873534	-2.4834359	2.3986653
H	2.7881989	1.2937976	3.3624245	C	-2.4171151	-1.4443669	3.2288478
H	2.6705419	4.6827562	1.2803303	C	-2.5469604	-0.1557777	2.7029654
H	1.4175274	6.8045986	1.2562589	C	-2.2342982	0.0880765	1.3617287
H	-1.0482606	6.8009657	0.9174719	C	-2.2601737	-1.5907104	-1.8999199
H	-2.2578647	4.6467272	0.5966252	C	2.4187454	-1.3287738	-0.9501233
H	-0.9943251	2.5014111	0.6124996	H	-1.3971177	-3.0719466	0.4156832
				H	-1.9109394	-3.4986741	2.7904117
Struktur [11+9]				H	-2.9246738	0.6551674	3.3281411
63				H	-2.3728115	1.0918945	0.9518608
C	1.2173497	-0.2443844	2.4793039	H	-2.0927995	-1.3214994	-2.9512874

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H	-1.9364949	-2.6306066	-1.7786676	C	2.4309937	2.1194360	4.4812357
H	-3.3379815	-1.5381992	-1.6934974	C	1.5066468	0.9446163	4.8718096
H	1.5733124	0.7023643	-1.9657419	O	1.0356009	1.1536989	1.2989772
H	-1.9783719	0.9977714	-3.1097288	C	-0.1813449	-0.5374386	-0.9488478
H	-2.9431317	3.1145287	-3.9107783	C	0.7042714	-1.8495170	-0.9769206
H	-1.6939028	5.2530400	-3.6441811	C	0.6078135	-2.6215005	-2.2849320
H	0.5639327	5.2385930	-2.5842884	C	0.7759492	-2.0073250	-3.5314371
H	1.5378306	3.1159250	-1.7700445	C	0.7801015	-2.7532056	-4.7115852
H	0.5998502	-4.3560717	-0.6416580	C	0.6109903	-4.1398469	-4.6594790
H	0.4151420	-6.1567018	-2.3339159	C	0.4416252	-4.7681872	-3.4241606
H	0.4552484	-5.5992673	-4.7634447	C	0.4376601	-4.0146559	-2.2478345
H	0.6898421	-3.2241248	-5.4799682	C	0.3603987	0.5486443	-1.7363629
H	0.8611930	-1.4232072	-3.7930082	C	-0.1810411	1.6633322	-2.4318917
H	2.6386154	-0.5334507	-0.2193357	C	-1.5547532	1.8633628	-2.7569872
H	2.9757906	-2.2266391	-0.6521313	C	-1.9538305	3.0046687	-3.4343893
H	2.8236450	-1.0103533	-1.9200890	C	-1.0106555	3.9746218	-3.8076849
H	0.6256917	-2.1218035	-0.0745534	C	0.3481828	3.8001255	-3.5113161
H	-1.9451471	0.3717427	-1.1153930	C	0.7577429	2.6601339	-2.8402061
H	0.5988170	0.9488701	0.1563417	C	-1.7153379	-0.7447138	-0.8062672
H	3.0374905	1.2190474	4.1366154	C	-2.0577686	-1.3979577	0.5335847
H	1.7539188	1.5646074	5.3066790	C	-2.2011771	-2.7849849	0.6915868
H	0.2558391	2.3981152	3.5564827	C	-2.5249349	-3.3362598	1.9346603
H	1.7792326	3.0209858	2.9231657	C	-2.7212117	-2.5097178	3.0429357
H	-2.6790256	-1.6447119	4.2684013	C	-2.5939936	-1.1257510	2.8988038
H	0.3785554	-0.3007209	4.4783814	C	-2.2630957	-0.5797594	1.6566975
H	2.0040553	-1.0000873	4.3957076	C	-2.3802801	-1.4480749	-2.0013310
H	0.4160222	-0.8900595	2.0828129	C	2.1787714	-1.6014943	-0.6101241
H	2.1534142	-0.5879994	1.9936792	H	-2.0811520	-3.4502904	-0.1643374
Struktur [12+6]				H	-2.6380029	-4.4166817	2.0324819
63				H	-2.7730665	-0.4683839	3.7509601
C	1.2710497	0.2030526	3.5457337	H	-2.1837039	0.5050870	1.5503079
C	1.3584002	1.2790026	2.4763140	H	-2.1299319	-0.9670677	-2.9567881
C	1.9160118	2.5501503	3.0981099	H	-2.0662189	-2.4936276	-2.0933255
				H	-3.4720115	-1.4321444	-1.8797562

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

H	1.4545423	0.5823168	-1.6837093	C	-0.8945100	3.6357833	0.9601237
H	-2.2953851	1.1125086	-2.4999511	C	2.2438319	1.5965798	0.8711789
H	-3.0050287	3.1462460	-3.6851582	O	2.0675345	0.4049782	0.4222393
H	-1.3380310	4.8681706	-4.3410832	C	-0.6734839	-1.3738601	-0.0191669
H	1.0761780	4.5538997	-3.8102958	C	-1.8063666	-0.8102019	0.8423677
H	1.8129134	2.5147798	-2.6028460	C	-3.0220632	-1.7479116	0.8713254
H	0.3131783	-4.5159704	-1.2853461	C	-2.8875617	-3.1116402	1.1662206
H	0.3103209	-5.8497332	-3.3734448	C	-4.0118844	-3.9353350	1.2565204
H	0.6050110	-4.7249758	-5.5794543	C	-5.2897331	-3.4076451	1.0532578
H	0.9102889	-2.2532017	-5.6719619	C	-5.4362631	-2.0491530	0.7642988
H	0.9034071	-0.9212039	-3.5966520	C	-4.3093292	-1.2278682	0.6753517
H	2.2719257	-1.0129419	0.3132477	C	0.3744780	-2.0168778	0.5799019
H	2.6783086	-2.5667056	-0.4546612	C	1.4857313	-2.8180392	0.0343181
H	2.7305138	-1.0918778	-1.4129731	C	1.4169782	-3.5862773	-1.1467682
H	0.2722849	-2.4754470	-0.1824292	C	2.5046335	-4.3524413	-1.5672418
H	-2.1399447	0.2699162	-0.7315585	C	3.6854454	-4.3768683	-0.8214320
H	0.1758067	-0.0887186	0.0490853	C	3.7631303	-3.6474450	0.3687932
H	3.4715094	1.7694297	4.4011691	C	2.6739341	-2.8907102	0.7933755
H	2.4166322	2.9341606	5.2152017	C	-0.8031589	-1.2753022	-1.5462819
H	1.0662613	3.2507906	3.1913504	C	-0.9334085	0.1674365	-2.0363115
H	2.6483747	3.0321372	2.4370100	C	-2.1621700	0.8446981	-2.1135245
H	-2.9886666	-2.9400089	4.0085080	C	-2.2331554	2.1538648	-2.6000502
H	0.5514878	1.3300386	5.2602286	C	-1.0771364	2.8142503	-3.0256268
H	1.9396408	0.3034327	5.6490450	C	0.1513588	2.1517670	-2.9678433
H	0.3352146	-0.3667165	3.4652626	C	0.2178469	0.8429877	-2.4790728
H	2.0927419	-0.5079027	3.3413471	C	-1.8948421	-2.1927423	-2.1376284
				C	-1.4268399	-0.4583965	2.2944240
Struktur [11+14]				H	3.2978151	1.7915290	1.1047888
63				H	-3.0829901	0.3355416	-1.8257295
C	-0.0563119	2.5667558	0.6902904	H	-3.2020958	2.6506958	-2.6702282
C	1.3049061	2.6335548	1.0884352	H	-1.1379089	3.8272253	-3.4249572
C	1.7995760	3.7994269	1.7382397	H	1.0557074	2.6423368	-3.3312581
C	0.9457137	4.8560895	2.0100162	H	1.1761170	0.3164853	-2.4829360
C	-0.3993862	4.7714517	1.6226936	H	-1.7455648	-3.2333814	-1.8202892

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H	-2.9029975	-1.9044264	-1.8188474	O	1.1910392	0.8808484	1.0743380
H	-1.8543407	-2.1529409	-3.2349291	C	-0.9293205	-1.0656921	-0.2712152
H	0.3934828	-1.9778125	1.6742522	C	-2.3211691	-0.9579286	0.4902443
H	0.4920792	-3.6322791	-1.7190943	C	-3.0824621	-2.2694541	0.5882585
H	2.4215848	-4.9481409	-2.4770042	C	-2.4949455	-3.4459641	1.0675935
H	4.5318300	-4.9788694	-1.1532124	C	-3.2421572	-4.6131133	1.2368436
H	4.6699031	-3.6815787	0.9738142	C	-4.6047679	-4.6184513	0.9247402
H	2.7356976	-2.3426010	1.7363439	C	-5.2071347	-3.4533481	0.4461229
H	-4.4342273	-0.1640607	0.4570935	C	-4.4515949	-2.2907201	0.2766273
H	-6.4295613	-1.6261513	0.6085107	C	0.0889232	-1.7766641	0.4868081
H	-6.1666807	-4.0520694	1.1206486	C	1.1694533	-2.6359738	0.1615290
H	-3.8887324	-4.9947544	1.4851856	C	1.4303196	-3.2019970	-1.1210632
H	-1.8951847	-3.5401359	1.3201435	C	2.5308441	-4.0223656	-1.3122822
H	-0.5647062	0.2249581	2.3504659	C	3.3960081	-4.3074841	-0.2448051
H	-2.2781086	0.0329763	2.7837337	C	3.1597131	-3.7729075	1.0300849
H	-1.1930932	-1.3529038	2.8871461	C	2.0631977	-2.9524594	1.2312555
H	-2.1545634	0.1178543	0.3595806	C	-1.0271031	-1.1701769	-1.8186526
H	0.1583341	-1.6236320	-1.9495017	C	-1.5897811	0.1393825	-2.3761200
H	1.1241048	0.0433317	0.3056609	C	-2.8887054	0.2606421	-2.8892124
H	2.8503362	3.8478375	2.0292483	C	-3.3528353	1.4851195	-3.3801996
H	1.3164837	5.7471206	2.5155026	C	-2.5254056	2.6096957	-3.3689391
H	-1.0708357	5.6060634	1.8297050	C	-1.2256183	2.5023505	-2.8671909
H	-1.9368776	3.6000212	0.6460988	C	-0.7655203	1.2789894	-2.3779771
H	-0.4341329	1.7039365	0.1396090	C	-1.7473832	-2.4224228	-2.3367808
				C	-2.1998358	-0.2943594	1.8734392
Struktur [12+13]				H	3.0186146	1.1726588	1.9075887
63				H	-3.5497406	-0.6055523	-2.9237897
C	0.8604940	3.7918434	1.2003296	H	-4.3648334	1.5558405	-3.7808344
C	1.9951306	3.0765536	1.6306510	H	-2.8867073	3.5609689	-3.7607308
C	3.0920795	3.7662356	2.1792243	H	-0.5627560	3.3685555	-2.8726462
C	3.0583624	5.1539418	2.2981522	H	0.2610122	1.2021124	-2.0094126
C	1.9278312	5.8563993	1.8697262	H	-1.3234517	-3.3454350	-1.9188416
C	0.8304144	5.1758985	1.3214936	H	-2.8102444	-2.4291144	-2.0698499
C	2.0672152	1.6177266	1.5279250	H	-1.6715969	-2.4730222	-3.4315772

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

H	0.0657107	-1.5090088	1.5479795	C	3.0701835	4.7272477	0.7863008
H	0.7584482	-3.0115486	-1.9519925	C	1.7442917	5.1643682	0.6807251
H	2.7210868	-4.4546517	-2.2945295	C	0.7108432	4.2470490	0.4556570
H	4.2571168	-4.9572616	-0.4076688	C	0.9954175	2.8929303	0.3291803
H	3.8335253	-4.0039381	1.8548249	O	1.9147588	0.2522209	-0.4402631
H	1.8709841	-2.5253657	2.2167310	C	-2.4519867	-1.1187316	-0.4117844
H	-4.9325136	-1.3826770	-0.0939387	C	-2.4593620	-0.1683225	0.7833147
H	-6.2696640	-3.4476583	0.2000663	C	-3.8513232	0.0102003	1.4016330
H	-5.1904563	-5.5297788	1.0481868	C	-4.6738291	-1.0879246	1.6885231
H	-2.7620260	-5.5190388	1.6084465	C	-5.9109780	-0.9101076	2.3125975
H	-1.4288407	-3.4646972	1.3187323	C	-6.3483450	0.3707225	2.6597500
H	-1.6374700	0.6488078	1.8233156	C	-5.5376152	1.4732768	2.3802241
H	-3.2047089	-0.0744236	2.2573468	C	-4.3005465	1.2903458	1.7573982
H	-1.7206103	-0.9515247	2.6130648	C	-2.1076655	-2.4193328	-0.2689166
H	-2.9014830	-0.2762190	-0.1502379	C	-2.0912280	-3.5099806	-1.2622457
H	0.0142874	-1.1998271	-2.1823602	C	-3.1140173	-3.7164726	-2.2090948
H	-0.5233830	-0.0334719	-0.0567549	C	-3.0548144	-4.7806303	-3.1106903
H	3.9683795	3.2046880	2.5112083	C	-1.9768607	-5.6688170	-3.0852108
H	3.9072113	5.6894793	2.7234224	C	-0.9662306	-5.4965056	-2.1346830
H	1.8982227	6.9427801	1.9630543	C	-1.0300409	-4.4377500	-1.2297930
H	-0.0456547	5.7354699	0.9923886	C	-2.8106552	-0.5091275	-1.7697725
H	0.0176373	3.2453477	0.7761097	C	-1.7715327	0.5365309	-2.1809838
Struktur [11+16]				C	-2.0482716	1.9088666	-2.2721110
73				C	-1.0815515	2.8190781	-2.7183006
C	4.2116544	-0.8670733	0.5618236	C	0.1873523	2.3758160	-3.0909231
C	3.6789073	0.3437196	1.0710203	C	0.4844487	1.0060535	-3.0074023
C	4.1523595	0.8459855	2.3081765	C	-0.4847868	0.1022018	-2.5516771
C	5.1409502	0.1606942	3.0038350	C	-4.2603738	-0.0053976	-1.8602234
C	5.6760449	-1.0210211	2.4775715	C	-1.4547102	-0.5293248	1.8962730
C	5.2104247	-1.5323065	1.2577145	H	-3.0429453	2.2762601	-2.0182610
C	2.6255314	1.0209819	0.3479638	H	-1.3348311	3.8772308	-2.7998302
C	2.3275796	2.4354441	0.4654876	H	0.9285147	3.0777799	-3.4746695
C	3.3648988	3.3724138	0.6931288	H	1.4440589	0.6331385	-3.3744663
				H	-0.2579041	-0.9660366	-2.5186524

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H	-4.9574587	-0.8258738	-1.6462402	C	3.2450165	-0.6548648	0.7562954
H	-4.4802091	0.7911679	-1.1376409	C	4.2036081	-0.5308835	1.7777975
H	-4.4764148	0.3718218	-2.8702101	C	5.0550915	-1.5959671	2.0748636
H	-1.7576369	-2.7320102	0.7199678	C	4.9797737	-2.7801210	1.3369847
H	-3.9881289	-3.0644998	-2.2104641	C	4.0344976	-2.9081145	0.3125903
H	-3.8648035	-4.9256856	-3.8268445	C	2.2709392	0.4351086	0.4575368
H	-1.9347242	-6.5017528	-3.7877328	C	2.7086152	1.8556603	0.5100344
H	-0.1313075	-6.1974508	-2.0918283	C	4.0476034	2.2240791	0.2763243
H	-0.2440369	-4.3184292	-0.4804680	C	4.4178617	3.5687633	0.2779910
H	-3.6720448	2.1589276	1.5421356	C	3.4634395	4.5574328	0.5313646
H	-5.8694453	2.4781887	2.6456267	C	2.1292629	4.2018179	0.7637992
H	-7.3162381	0.5088914	3.1427377	C	1.7523568	2.8627205	0.7391688
H	-6.5381955	-1.7770631	2.5252900	O	1.0988296	0.1407118	0.1617698
H	-4.3485100	-2.0922603	1.4111768	C	-1.9543946	-0.1581322	-0.3601213
H	-0.4397036	-0.6608568	1.4918454	C	-2.7725684	0.5903267	0.7774692
H	-1.4372919	0.2657242	2.6546890	C	-4.1359470	-0.0183981	1.0636044
H	-1.7372252	-1.4558684	2.4141414	C	-4.3043248	-1.3789046	1.3477777
H	-2.1713066	0.8267541	0.3980943	C	-5.5525681	-1.8962379	1.6986179
H	-2.7022996	-1.3163930	-2.5095932	C	-6.6624148	-1.0490976	1.7707525
H	1.2955767	0.7360395	-1.0660697	C	-6.5115789	0.3104568	1.4913134
H	4.3988878	3.0331246	0.7425267	C	-5.2596499	0.8200461	1.1379695
H	3.8740550	5.4478432	0.9356868	C	-1.4203954	-1.4404880	0.0643464
H	1.5154119	6.2268990	0.7702023	C	-1.1667512	-2.6883617	-0.5628148
H	-0.3202225	4.5915213	0.3822726	C	-1.5566930	-3.0559360	-1.8841186
H	0.1802095	2.1826321	0.1814624	C	-1.2552139	-4.3155284	-2.3775113
H	3.7044322	1.7405524	2.7387738	C	-0.5703365	-5.2443573	-1.5789630
H	5.4889658	0.5380779	3.9651329	C	-0.1773117	-4.9125492	-0.2746790
H	6.4561006	-1.5522149	3.0242968	C	-0.4683018	-3.6545122	0.2253446
H	5.6343071	-2.4516291	0.8540352	C	-2.4593474	0.0852097	-1.8092977
H	3.8505066	-1.2529634	-0.3904342	C	-2.3070480	1.5670542	-2.1632343
				C	-3.3978811	2.4329057	-2.3226156
Struktur [12+15]				C	-3.2019336	3.7787555	-2.6492053
73				C	-1.9115228	4.2821953	-2.8231887
C	3.1599687	-1.8599530	0.0357696	C	-0.8147581	3.4295233	-2.6722058

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

C	-1.0136257	2.0867169	-2.3481080	H	5.7829829	-1.4989925	2.8809090
C	-3.8559625	-0.4787132	-2.1069286	H	5.6601038	-3.6035407	1.5575411
C	-1.9767616	0.7644869	2.0828871	H	3.9874653	-3.8270428	-0.2731241
H	-4.4163666	2.0627415	-2.2052957	H	2.4182970	-1.9469905	-0.7588287
H	-4.0654085	4.4332123	-2.7752174				
H	-1.7615719	5.3298474	-3.0859371		Struktur [11+2]		
H	0.1978186	3.8064865	-2.8205341		65		
H	-0.1474118	1.4271304	-2.2501435	C	1.1548559	3.0196258	2.8279430
H	-3.9389564	-1.5398926	-1.8369982	C	0.9428580	3.0474272	1.4153792
H	-4.6397921	0.0406487	-1.5442629	C	0.3620914	4.2171808	0.8326720
H	-4.0815001	-0.3774210	-3.1774235	C	0.0109373	5.2983373	1.6221052
H	-1.0494571	-1.4053022	1.0940391	C	0.2272829	5.2431733	3.0078146
H	-2.1052728	-2.3582460	-2.5087543	C	0.7975033	4.1050058	3.6064497
H	-1.5598460	-4.5892999	-3.3875513	C	1.2912298	1.9849336	0.5630615
H	-0.3464646	-6.2354498	-1.9763378	C	1.8664320	0.6994663	0.9161506
H	0.3519683	-5.6396926	0.3406934	C	-0.6339915	-1.5513742	-0.1755534
H	-0.1592892	-3.3817210	1.2355192	C	-1.6993962	-0.6341450	0.4185839
H	-5.1498266	1.8855275	0.9241601	C	-3.1202856	-1.1027835	0.0757166
H	-7.3714667	0.9792307	1.5453204	C	-3.5202250	-2.4259883	0.3138847
H	-7.6404409	-1.4506203	2.0373335	C	-4.8340314	-2.8286615	0.0663835
H	-5.6612507	-2.9600856	1.9126140	C	-5.7705656	-1.9132742	-0.4216175
H	-3.4487645	-2.0607620	1.2964384	C	-5.3859496	-0.5906051	-0.6533213
H	-0.9709847	1.1667751	1.8958594	C	-4.0701192	-0.1907640	-0.4048524
H	-2.5091864	1.4646507	2.7399755	C	0.0796270	-2.3806951	0.6503739
H	-1.8792216	-0.1762039	2.6432767	C	1.0744985	-3.4187445	0.3685543
H	-2.9332564	1.5925429	0.3523292	C	1.0812742	-4.2408063	-0.7811696
H	-1.7364933	-0.4299739	-2.4652290	C	2.0530462	-5.2251320	-0.9501335
H	-0.9645736	0.3920167	-0.2774200	C	3.0442456	-5.4169013	0.0175869
H	4.7927931	1.4577633	0.0639914	C	3.0394972	-4.6336627	1.1768761
H	5.4537118	3.8459531	0.0805392	C	2.0592226	-3.6623219	1.3547752
H	3.7575250	5.6076567	0.5449314	C	-0.3877379	-1.5204619	-1.6891030
H	1.3853139	4.9737976	0.9628504	C	-0.0147281	-0.1360692	-2.2259047
H	0.7142066	2.5768965	0.9066115	C	-0.9647393	0.8593923	-2.5111976
H	4.2628716	0.3904017	2.3578361	C	-0.5795022	2.0894598	-3.0535661

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

C	-1.5378385	2.3251507	-4.7785174	H	4.1428464	1.1665263	4.2214092
C	-0.3946077	2.1927401	-3.9814937	H	5.0208244	1.8322015	0.5399705
C	-0.2217251	1.0540269	-3.1992610	H	6.6130132	0.2442547	1.4175822
C	-1.5903130	-2.4909371	-2.8786575	H	5.8058105	0.2705664	3.0867264
C	-2.7388271	0.6700885	0.6126907				
H	-3.0736233	-0.6201712	-4.0380223		Struktur [1+7] [‡]		
H	-3.3829572	1.4021134	-5.4200382		33		
H	-1.6756440	3.2152725	-5.3929612	C	2.2010095	-1.0104212	-2.8357204
H	0.3653066	2.9747202	-3.9813047	C	0.7465948	-0.7095150	-2.6893381
H	0.6812904	0.9481337	-2.5926868	O	0.1657143	-0.7444327	-1.5729217
H	-1.2084589	-3.3740239	-2.3477100	H	0.7675970	-1.0953686	-0.5899307
H	-2.6813826	-2.4840389	-2.7610003	C	1.4690567	-1.5283596	0.6241489
H	-1.3638553	-2.6227759	-3.9451397	C	0.4117019	-1.3905969	1.5027229
H	-1.6300318	-2.8537806	-0.0369519	C	0.0672652	-0.2587803	2.3236784
H	1.2201174	-0.3244996	0.3779911	C	0.9081118	0.8707233	2.4718550
H	3.3342888	-0.9316612	1.5071821	C	0.5246148	1.9272270	3.2854794
H	3.6372675	-3.2200120	2.4308002	C	-0.6990597	1.8795320	3.9710022
H	1.8365120	-4.9252915	2.2338532	C	-1.5395831	0.7691086	3.8436945
H	-0.2922758	-4.3403575	1.0814214	C	-1.1596752	-0.2918198	3.0287657
H	-4.7784674	-1.0084321	-2.2461726	C	-0.0480120	-0.3343195	-3.8908110
H	-6.5791536	-2.6786951	-1.9387980	C	-1.4671779	0.1856048	-3.6591577
H	-6.6915725	-4.0274397	0.1558594	C	-2.1707926	0.5233728	-4.9758739
H	-4.9929156	-3.6648837	1.9436814	H	2.4307910	-1.3830695	-3.8409800
H	-3.2093593	-1.9901108	1.6480007	H	2.7533338	-0.0624468	-2.7108453
H	-2.0493828	1.4995192	0.4001011	H	2.5606399	-1.7116299	-2.0744470
H	-3.7425861	1.0927565	0.7528346	H	0.5660169	0.3750913	-4.4776886
H	-2.4345720	0.2100927	1.5634998	H	-0.0551128	-1.2438076	-4.5275356
H	-3.0094990	0.2094633	-1.4639383	H	-2.0439894	-0.5683683	-3.1037814
H	0.1601891	-1.3660971	-2.3334421	H	-1.4232145	1.0763378	-3.0140263
H	-0.6065177	-0.0144794	-0.5708737	H	-3.1844324	0.8983255	-4.7863411
H	3.2083455	3.2988911	0.5892775	H	-1.6292363	1.2993194	-5.5360840
H	1.3140038	4.4192170	1.7376231	H	-2.2593620	-0.3604539	-5.6241026
H	0.8295195	3.9103559	4.1310282	H	-1.8086175	-1.1637683	2.9269381
H	2.2589451	2.2787351	5.3578253	H	-2.4855790	0.7328723	4.3836839

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H -0.9910937 2.7107428 4.6138474
H 1.1789788 2.7912037 3.4022153
H 1.8711357 0.9081348 1.9615633
H -0.2983266 -2.2242382 1.5523097
H 2.2973844 -0.8144616 0.6450709
H 1.7180878 -2.5390644 0.2879572

Struktur [1+8]‡

37

C 3.9627325 0.2400564 1.1412967
C 3.0788892 0.0276545 0.0538527
C 3.3574542 0.6578344 -1.1848917
C 4.4703775 1.4740582 -1.3193221
C 5.3316786 1.6748352 -0.2290260
C 5.0785861 1.0562261 1.0001195
C 1.9494533 -0.8335860 0.2557176
C 0.8961753 -1.1009012 -0.6113262
O -0.7534762 0.7639749 0.2926462
C -1.9918427 0.6040629 0.4974451
C -2.6445937 1.5140023 1.5006056
C -1.7273991 2.5438992 2.1523347
H -2.3022253 3.1527793 2.8608589
C -2.7807260 -0.3913563 -0.2352365
H -0.0092360 -0.1537385 -0.1813984
H -3.4989581 1.9945044 0.9930385
H -3.1140954 0.8677467 2.2645062
H -0.9078071 2.0637784 2.7015115
H -1.2852250 3.2153739 1.4057771
H 3.7574769 -0.2480083 2.0959716
H 5.7539316 1.2117477 1.8412132
H 6.2083574 2.3133777 -0.3442900
H 4.6828763 1.9542457 -2.2745039
H 2.7028989 0.4953431 -2.0414417
H 1.8933347 -1.2885833 1.2515507

H 0.9944025 -0.8357268 -1.6679855
H 0.2990777 -1.9952433 -0.4091894
C -3.9627057 -0.9341714 0.3138584
C -4.7029442 -1.8693219 -0.4025675
C -4.2958517 -2.2526811 -1.6851106
C -3.1407475 -1.7022034 -2.2518623
C -2.3824441 -0.7855535 -1.5314390
H -4.2871638 -0.6494785 1.3141800
H -5.6023328 -2.3001034 0.0372358
H -4.8862736 -2.9755952 -2.2489668
H -2.8411228 -1.9816041 -3.2620107
H -1.5081724 -0.3241721 -1.9898208

Struktur [1+9]‡

31

C 0.8888549 0.2662680 -3.2690318
C -0.1701215 -0.5116618 -2.5499188
O -0.2239196 -0.7600864 -1.3194725
H 0.6307610 -0.3377173 -0.6266188
C 1.6948850 0.2423287 0.2622053
C 1.3760767 -0.4905377 1.3853065
C 0.4868872 -0.1403545 2.4654058
C -0.0873714 1.1455688 2.6050656
C -0.9308136 1.4241420 3.6714198
C -1.2158553 0.4317226 4.6215657
C -0.6515771 -0.8422441 4.5048391
C 0.1938802 -1.1258425 3.4372385
C -1.2117690 -0.9936974 -3.5039432
H 0.6406585 -2.1173489 3.3415397
H -0.8693838 -1.6086025 5.2485502
H -1.8748787 0.6593425 5.4601762
H -1.3647301 2.4184763 3.7778872
H 0.1438944 1.9309738 1.8846648
H 1.8075882 -1.4956543 1.4570105

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

H	1.4293844	1.3013873	0.1984289
H	2.5602806	-0.0717832	-0.3273061
C	0.2998118	0.4967399	-4.6757344
H	1.7714894	-0.4017346	-3.3237282
H	1.2115612	1.1605282	-2.7182469
C	-0.6091552	-0.7310504	-4.8974806
H	1.0768171	0.5999939	-5.4411985
H	-0.2954234	1.4216020	-4.6812889
H	-0.0128672	-1.5986818	-5.2158541
H	-1.3768818	-0.5612890	-5.6602677
H	-2.0972295	-0.3498966	-3.3294977
H	-1.5369034	-2.0189140	-3.2791948

Struktur [1+14]‡

31

C	4.0508102	-1.0890986	-0.0206288
C	2.9816379	-0.2778784	-0.4722315
C	3.1262364	1.1302194	-0.4232808
C	4.2924446	1.6971107	0.0695746
C	5.3391760	0.8764179	0.5176513
C	5.2185349	-0.5162421	0.4705004
C	1.8018888	-0.9274254	-0.9768527
C	0.5955060	-0.3598233	-1.3483659
O	-0.5003616	-0.6744703	1.0532210
C	-1.7194296	-0.7383996	1.3750795
H	-1.8994359	-1.1510830	2.3826279
C	-2.8826489	-0.3519972	0.6284527
H	-0.0737213	-0.4929030	-0.0697934
H	3.9486174	-2.1751736	-0.0620251
H	6.0362852	-1.1492666	0.8144829
H	6.2552940	1.3292116	0.8987056
H	4.4009712	2.7812737	0.1011370
H	2.3261418	1.7767039	-0.7850221
H	1.8614938	-2.0213705	-1.0120239

H	0.5293271	0.7215902	-1.5006745
H	-0.0846037	-0.9699798	-1.9493796
C	-4.1362293	-0.6603587	1.2119452
C	-5.3140783	-0.3333537	0.5516955
C	-5.2531723	0.3154933	-0.6866500
C	-4.0169243	0.6421764	-1.2682657
C	-2.8363118	0.3125479	-0.6207067
H	-4.1685381	-1.1632389	2.1802319
H	-6.2783137	-0.5759461	0.9973216
H	-6.1765104	0.5792784	-1.2039386
H	-3.9884083	1.1613002	-2.2260905
H	-1.8787844	0.5853064	-1.0611071

Struktur [1+16]‡

41

C	4.4054879	1.4569332	1.3722077
C	3.7754215	0.6950402	0.3525757
C	4.1147860	0.9523052	-1.0020604
C	5.0374866	1.9373830	-1.3149226
C	5.6473426	2.6807027	-0.2908571
C	5.3327898	2.4391689	1.0519014
C	2.8370895	-0.3073049	0.7407139
C	2.0186874	-1.1042221	-0.0756992
O	-0.2312511	0.3443903	-0.0905923
C	-1.3814909	-0.1862681	-0.0721263
C	-2.4958112	0.5952118	0.4804604
C	-1.5852815	-1.5454201	-0.6134973
H	0.9291477	-0.4390695	-0.1067232
H	4.1515742	1.2594241	2.4153073
H	5.8140921	3.0180459	1.8398304
H	6.3773104	3.4501928	-0.5454639
H	5.2974835	2.1323250	-2.3552778
H	3.6546179	0.3701970	-1.8003664
H	2.6999771	-0.4142065	1.8232046

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H	2.2773509	-1.1947511	-1.1349359	C	-1.9022337	0.9175629	0.8930442
H	1.6558572	-2.0330801	0.3781932	H	-1.8996332	2.0126689	0.8658641
C	-2.4252766	-2.4713086	0.0364889	C	-3.1568578	0.3069419	0.5760663
C	-2.5625703	-3.7634279	-0.4681612	H	-0.0067896	0.1924590	-0.0553630
C	-1.8945922	-4.1336806	-1.6392736	H	4.0044326	-1.9932988	-0.3574798
C	-1.0717491	-3.2148599	-2.3009317	H	6.2571306	-1.1330437	0.2430152
C	-0.9031577	-1.9331556	-1.7842469	H	6.6789244	1.3207408	0.2659851
H	-2.9395579	-2.1857506	0.9542823	H	4.8607911	2.9138133	-0.3175894
H	-3.1951912	-4.4831397	0.0516866	H	2.6213905	2.0764921	-0.9318799
H	-2.0187627	-5.1397763	-2.0411772	H	1.8217893	-1.6728448	-1.0214205
H	-0.5681366	-3.4995195	-3.2251118	H	0.7058955	1.1741846	-1.4846656
H	-0.2820060	-1.2052133	-2.3073651	H	-0.1102805	-0.4482341	-1.7940575
C	-3.8308966	0.3405745	0.0998907	C	-4.2469701	1.1483511	0.2297990
C	-4.8628846	1.1281056	0.6038689	C	-5.4889271	0.6107458	-0.0814660
C	-4.5788792	2.1660823	1.4967411	C	-5.6700805	-0.7771581	-0.0536850
C	-3.2563499	2.4299762	1.8773199	C	-4.6067738	-1.6278178	0.2900024
C	-2.2194247	1.6599949	1.3656388	C	-3.3654829	-1.0973178	0.6048425
H	-4.0513153	-0.4498819	-0.6167498	H	-4.0971610	2.2294715	0.2119963
H	-5.8908763	0.9376373	0.2954503	H	-6.3192730	1.2659896	-0.3440565
H	-5.3902005	2.7767215	1.8947554	H	-6.6454308	-1.2018987	-0.2939816
H	-3.0409469	3.2403762	2.5739379	H	-4.7624031	-2.7063243	0.3180800
H	-1.1863338	1.8579952	1.6493976	H	-2.5524671	-1.7659497	0.8889913
Struktur [1+2]‡				H	0.0825138	0.8868185	1.6618580
33				H	-0.6698573	-0.7739523	1.4019663
C	4.1960390	-0.9187362	-0.3432376	Struktur [3+4]‡			
C	3.1424632	-0.0262668	-0.6736603	49			
C	3.4054257	1.3689423	-0.6607868	C	1.7321789	0.1212680	2.2784587
C	4.6635108	1.8417796	-0.3214636	C	1.1257790	-1.0137202	1.7188140
C	5.6900859	0.9411751	0.0060580	C	0.3669084	-1.8438277	2.5558318
C	5.4551124	-0.4388100	-0.0071496	C	0.2108862	-1.5491734	3.9130645
C	1.8673240	-0.5783659	-1.0169338	C	0.8121068	-0.4115192	4.4547943
C	0.6766095	0.1020526	-1.2704044	C	1.5739493	0.4224977	3.6326683
C	-0.6828948	0.2916967	1.1555463	C	1.3315070	-1.3974087	0.2593922

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

C	2.7440903	-1.9885343	0.0417332	H	-2.1932745	3.3123133	0.8676258
C	1.1124689	-0.2423376	-0.7244022	H	-3.2631767	-0.1410091	-0.2713890
C	0.6760068	-0.4927283	-2.0243079	H	-1.7908801	-0.9078137	0.3460952
C	0.7445192	0.3589042	-3.1774835	H	-2.6405472	-0.5221303	2.7100993
C	1.4637711	1.5801078	-3.1969057	H	-4.1137006	0.2001420	2.0559593
C	1.4976469	2.3530476	-4.3473844	H	-4.5014605	-2.1959317	2.6455363
C	0.8262396	1.9261442	-5.5032409	H	-4.6800625	-1.9711594	0.8971839
C	0.1180765	0.7200609	-5.5077546	H	-3.2032754	-2.7046328	1.5545454
C	0.0768771	-0.0567094	-4.3566010				
O	-0.7736332	1.4137873	0.1521228				
C	-1.9226819	1.2034963	0.5948269	Struktur [3+5] [‡]			
C	-2.5556795	-0.1555407	0.5791141	53			
C	-3.3309835	-0.5438862	1.8551469	C	-4.2292387	-1.2675466	0.8437523
C	-3.9631130	-1.9312272	1.7280958	C	-3.3996440	-0.2694029	0.2692396
C	-2.6796647	2.3715124	1.1374048	C	-3.5575556	1.0755820	0.6935005
H	-0.0918637	-2.7452019	2.1449010	C	-4.4982194	1.3968339	1.6587289
H	-0.3711279	-2.2156610	4.5486801	C	-5.3067216	0.3936045	2.2161296
H	0.6980693	-0.1817388	5.5131651	C	-5.1732250	-0.9377498	1.8068668
H	2.0566393	1.3058181	4.0491349	C	-2.4544584	-0.6682222	-0.7261898
H	2.3484123	0.7776602	1.6626866	C	-1.4433064	0.0885481	-1.3376992
H	2.8682767	-2.3438019	-0.9895868	C	-0.8701501	-0.3760463	-2.6874785
H	3.5191176	-1.2372541	0.2421601	C	-1.8648307	-0.0107634	-3.8135085
H	2.9104697	-2.8295857	0.7253664	C	0.5143277	0.1759684	-2.9931515
H	1.7947281	0.6079477	-0.5941418	C	0.8081634	1.5426849	-2.8771552
H	0.0193779	0.4289362	-0.3370930	C	2.0688152	2.0346530	-3.2202529
H	0.1436319	-1.4383875	-2.1844947	C	3.0569085	1.1685762	-3.6943400
H	-0.4699621	-1.0000883	-4.3526210	C	2.7747266	-0.1922211	-3.8242018
H	-0.3946756	0.3899418	-6.4093497	C	1.5134485	-0.6813260	-3.4745098
H	0.8647928	2.5352120	-6.4054576	O	0.4680633	0.2662321	0.5314571
H	2.0552867	3.2879437	-4.3584477	C	1.1655537	-0.5911468	1.1273447
H	2.0038940	1.9112883	-2.3114923	C	2.0418547	-0.1400268	2.2209276
H	0.5986189	-2.1843124	0.0175208	C	1.1355075	-2.0387754	0.7040733
H	-3.7234565	2.3567519	0.7983772	C	2.3968758	-2.4282439	-0.0982026
H	-2.7085770	2.2865088	2.2351831	H	2.3223733	-3.4765657	-0.4094558
				H	1.2972247	-1.7448175	-3.5922465

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H	3.5341822	-0.8747219	-4.2039506	C	0.4340935	-0.2677775	-3.0855669
H	4.0377219	1.5541520	-3.9685739	C	0.5539645	1.1000638	-3.4355914
H	2.2770505	3.0996915	-3.1252071	C	0.1702488	1.5356901	-4.6947817
H	0.0482828	2.2428303	-2.5273527	C	-0.3318030	0.6221214	-5.6339691
H	-2.8447464	-0.4763868	-3.6414891	C	-0.4495161	-0.7335689	-5.3114982
H	-2.0077356	1.0761665	-3.8740198	C	0.8209857	-0.7873957	-1.8037954
H	-1.4805102	-0.3503485	-4.7825782	C	1.1939596	-0.0947561	-0.6545160
H	-1.5398815	1.1780421	-1.2376010	C	1.9524918	-0.8086961	0.4679297
H	-0.5304178	-0.0553843	-0.4533061	C	3.4669048	-0.7791066	0.1512250
H	-2.4890936	-1.7327065	-0.9899219	C	1.6882930	-0.2518368	1.8605676
H	-4.1186505	-2.3016348	0.5162505	C	1.6837898	1.1261283	2.1248923
H	-5.8079188	-1.7091837	2.2389697	C	1.4971794	1.6046900	3.4238636
H	-6.0494825	0.6564042	2.9683695	C	1.3179653	0.7129601	4.4842115
H	-4.6189438	2.4301599	1.9791515	C	1.3291270	-0.6612121	4.2372479
H	-2.9457760	1.8616700	0.2544787	C	1.5121757	-1.1362111	2.9359132
H	-0.7884899	-1.4745186	-2.6531200	O	-1.2122481	0.7727749	0.0794098
H	1.0458194	-2.6809293	1.5904817	C	-2.0426351	0.2651496	0.8556999
H	0.2402694	-2.2002458	0.0918853	C	-3.3102664	0.9649759	1.2569749
H	2.4967772	-1.8078268	-0.9962757	C	-1.9613953	-1.0827503	1.5154270
H	3.3063710	-2.3133197	0.5013729	H	1.5366002	-2.2126789	2.7548921
C	2.7036125	-1.0558744	3.0647612	H	1.2039538	-1.3661847	5.0582758
C	3.5170469	-0.5977552	4.0969388	H	1.1818664	1.0872530	5.4977699
C	3.6874270	0.7754962	4.2952646	H	1.5032717	2.6782010	3.6092631
C	3.0393097	1.6946722	3.4613405	H	1.8409337	1.8434540	1.3185165
C	2.2199258	1.2436887	2.4345149	H	3.6769470	-1.2572411	-0.8143484
H	2.5763791	-2.1277898	2.9273636	H	3.8386829	0.2532204	0.1126695
H	4.0190664	-1.3105550	4.7488017	H	4.0269027	-1.3060674	0.9329770
H	4.3277529	1.1312110	5.1014417	H	1.4477706	0.9655810	-0.7833276
H	3.1790477	2.7632546	3.6160882	H	-0.0776653	0.1487329	-0.2527798
H	1.7151636	1.9481587	1.7768904	H	0.7412587	-1.8772774	-1.7087618
				H	-0.1557182	-2.2312301	-3.7917185
Struktur [3+6]‡				H	-0.8323138	-1.4396508	-6.0461454
47				H	-0.6233780	0.9711179	-6.6237194
C	-0.0704233	-1.1752136	-4.0497914	H	0.2686759	2.5869264	-4.9600083

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

H	0.9599493	1.8144594	-2.7212697	H	1.7130329	0.5264222	-0.1415040
H	1.6313620	-1.8628246	0.4676057	H	1.4428762	-2.3733567	-2.3137397
C	-3.1120294	-1.0823566	2.5403529	H	3.8167669	-1.7312402	-2.6073964
H	-0.9567930	-1.2730187	1.9180805	H	4.4252231	0.6457659	-3.0456743
H	-2.1378370	-1.8322094	0.7228118	H	2.6312520	2.3680774	-3.1974189
C	-4.1607330	-0.1306583	1.9244052	H	0.2658054	1.7302153	-2.9225195
H	-2.7513053	-0.6829136	3.4976896	H	-2.6147355	-0.9179525	-3.5862391
H	-3.5059910	-2.0856048	2.7306745	H	-1.6473655	0.5293568	-3.9366239
H	-4.8579955	0.2716187	2.6659110	H	-1.1181029	-1.0496076	-4.5432138
H	-4.7554675	-0.6563606	1.1647133	H	-1.4297968	1.0279606	-1.2783167
H	-3.7641327	1.5057962	0.4178811	H	-0.6600858	-0.2517990	-0.2137969
H	-3.0081200	1.7325603	1.9932172	H	-2.6706633	-1.7286764	-0.7070779
Struktur [3+13]‡				H	-4.4449686	-1.9308981	0.7335062
47				H	-6.2191509	-0.9487045	2.1689572
C	-4.5082670	-0.8506659	0.8663499	H	-6.3472864	1.5182634	2.4591420
C	-3.5656287	-0.0185228	0.2095506	H	-4.7206462	3.0054777	1.3131830
C	-3.6595188	1.3863932	0.3811973	H	-2.9623673	2.0471313	-0.1313311
C	-4.6487735	1.9265641	1.1874019	H	-0.7889611	-1.8621661	-2.1919582
C	-5.5684363	1.0851147	1.8327620	C	3.6422680	0.4672723	1.6370685
C	-5.4991017	-0.3027116	1.6700894	C	4.6052294	0.3936422	2.6376775
C	-2.5733270	-0.6405039	-0.6118515	C	4.2867716	-0.2089463	3.8591523
C	-1.4475877	-0.0680682	-1.2194410	C	3.0077527	-0.7401069	4.0874805
C	-0.7745460	-0.7820848	-2.4062930	C	2.0408018	-0.6705935	3.0955906
C	-1.5898405	-0.5398273	-3.6946704	H	3.8732824	0.9302740	0.6772999
C	0.6807584	-0.3705641	-2.5766505	H	5.6006767	0.8015277	2.4723461
C	1.0368970	0.9637651	-2.8307344	H	5.0405466	-0.2674024	4.6435212
C	2.3755451	1.3293460	-2.9910903	H	2.7773846	-1.2060791	5.0439872
C	3.3826230	0.3633748	-2.9059732	H	1.0431429	-1.0765971	3.2537677
C	3.0410352	-0.9683571	-2.6616046	Struktur [3+15]‡			
C	1.7004543	-1.3290821	-2.4973768	57			
O	0.2120250	-0.3933486	0.8800531	C	-0.1422852	1.3455589	4.6586818
C	1.3843106	0.0375385	0.7936428	C	0.0597511	0.2325358	3.7998082
C	2.3538943	-0.0635351	1.8592885	C	-0.5682021	-0.9998513	4.1214556

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

C	-1.3681811	-1.1018902	5.2477134	C	-2.6307032	0.4706265	-3.0718973
C	-1.5533846	0.0109375	6.0834897	C	-3.3450290	-0.1087405	-4.1172009
C	-0.9383680	1.2334804	5.7899243	C	-3.2986712	-1.4920518	-4.3133182
C	0.8994829	0.4044330	2.6588273	C	-2.5466397	-2.3029663	-3.4542079
C	1.1751835	-0.5063839	1.6208600	C	-1.8459586	-1.7348010	-2.3977855
C	2.4534684	-0.3065414	0.7810892	H	-2.6875546	1.5448026	-2.9066102
C	3.6952777	-0.6197195	1.6455237	H	-3.9436269	0.5169413	-4.7771220
C	2.4596459	-1.1303879	-0.4970654	H	-3.8530642	-1.9414712	-5.1362793
C	2.3193149	-2.5263224	-0.4677825	H	-2.5107637	-3.3793603	-3.6141639
C	2.3749025	-3.2758568	-1.6440010	H	-1.2558862	-2.3515658	-1.7230748
C	2.5802303	-2.6419275	-2.8721223	C	-0.1946456	2.2712523	-2.1887388
C	2.7286292	-1.2548076	-2.9143205	C	0.2309661	3.5976094	-2.1343486
C	2.6667239	-0.5077151	-1.7350669	C	0.1024243	4.3276387	-0.9495611
O	-0.9236265	-0.5065012	-0.0590413	C	-0.4389637	3.7250050	0.1909212
C	-1.1492022	0.2334028	-1.0537895	C	-0.8363284	2.3908043	0.1520964
C	-1.8706913	-0.3380437	-2.2017792	H	-0.0909638	1.7011724	-3.1103042
C	-0.7250645	1.6523394	-1.0419475	H	0.6579401	4.0655940	-3.0199667
H	2.7950803	0.5752175	-1.7751419	H	0.4169743	5.3698345	-0.9164475
H	2.9018905	-0.7526789	-3.8655323	H	-0.5623254	4.3038865	1.1052442
H	2.6342997	-3.2277566	-3.7885926	H	-1.2850142	1.9211781	1.0269347
H	2.2700683	-4.3593527	-1.5999079				
H	2.1803801	-3.0456242	0.4817459	Struktur [3+1] [‡]			
H	3.7323979	0.0299304	2.5308791	49			
H	3.6868230	-1.6622009	1.9895165	C	-2.2561474	-1.1564106	2.5935986
H	4.6117620	-0.4679159	1.0632922	C	-2.1174311	-0.3450172	1.4366425
H	0.9439763	-1.5571964	1.8412687	C	-2.5683145	1.0003072	1.4960377
H	0.2017270	-0.2694169	0.8735967	C	-3.1195083	1.5048643	2.6640561
H	1.3294131	1.4073369	2.5489683	C	-3.2457009	0.6848596	3.7953832
H	0.3432791	2.2923305	4.4209047	C	-2.8153263	-0.6468734	3.7569674
H	-1.0829272	2.0897291	6.4461335	C	-1.5452270	-0.9271449	0.2622445
H	-2.1775807	-0.0806802	6.9715414	C	-1.2200784	-0.2925357	-0.9440379
H	-1.8483733	-2.0479981	5.4910901	C	-1.0184069	-1.1301781	-2.2150730
H	-0.4202637	-1.8698813	3.4843547	C	-2.3934339	-1.6241047	-2.7201381
H	2.4975266	0.7555140	0.4931218	C	-0.2649816	-0.3886860	-3.3093197

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

H	-1.9265003	1.8546115	4.2732133	H	2.8502151	4.2209749	-0.1515330
H	-2.0810402	1.5347592	1.8219634	H	3.9553858	6.2876460	0.7302874
H	-2.2417997	-2.0317883	-1.0935410	H	2.2014354	6.5429305	0.6284596
H	-1.5477465	-2.7934363	0.3380987	H	2.9651979	6.2238688	2.2022100
H	-3.0796110	-1.9056158	0.4774144				
H	0.8953701	0.1892442	-2.2740667				
H	-2.9205773	-0.0173277	-1.6891404	Struktur [11+5]‡			
H	-4.4557462	1.1769069	-3.1812205	69			
H	-3.5795697	2.6385525	-4.9932386	C	2.6017292	-2.4700847	-1.4389334
H	-1.1188860	2.8810079	-5.3185100	C	2.4168408	-2.0312079	-0.1036300
H	0.4460167	1.6841910	-3.8183712	C	3.4941790	-2.2083717	0.8044317
H	1.7318508	-3.4816201	1.3553679	C	4.7017997	-2.7627576	0.3996620
H	1.6137275	-5.8700929	0.7097900	C	4.8647868	-3.1711780	-0.9281723
H	0.8516937	-6.5131474	-1.5756149	C	3.8106795	-3.0287837	-1.8384222
H	0.2155531	-4.7397119	-3.2070042	C	1.2132783	-1.4544348	0.4576794
H	0.3114012	-2.3605993	-2.5617778	C	0.0410639	-0.8863941	-0.0627394
H	2.6831046	0.3139435	-0.5201202	C	-0.2829617	-0.9574508	-1.5774996
H	3.3523816	-1.3146692	-0.2732779	C	-0.8645040	-2.3283189	-1.9905875
H	2.5961887	-0.9129813	-1.8098367	C	-1.1254869	-0.6688599	0.9351816
H	1.2690462	-1.2576285	0.9454311	C	-0.6986271	-0.1789480	2.3334567
H	-2.0009411	0.2335405	0.0202564	C	-2.0011614	-1.9161611	1.0923235
H	0.3760098	0.8234135	-0.1300454	C	-1.4541832	-3.1831761	1.3344609
O	0.6411972	2.1037994	0.2708937	C	-2.2768539	-4.2876355	1.5658733
C	1.2650484	2.5017633	1.2798103	C	-3.6665565	-4.1414841	1.5570120
C	1.8538094	1.5728617	2.2861629	C	-4.2251757	-2.8836514	1.3214591
C	1.4254941	3.9775398	1.4720960	C	-3.3976138	-1.7815732	1.0912810
H	2.7248405	2.0184912	2.7818881	C	-1.1332313	0.1927658	-2.1145134
H	1.0828233	1.4051329	3.0611182	C	-2.5320175	0.2254019	-1.9900056
H	2.1062988	0.5984113	1.8556791	C	-3.2774488	1.2731782	-2.5380542
H	1.3716820	4.2105708	2.5471993	C	-2.6408351	2.3045491	-3.2333157
C	2.7966030	4.4615176	0.9210078	C	-1.2523459	2.2774156	-3.3812146
H	0.6135232	4.4990202	0.9477811	C	-0.5105255	1.2309287	-2.8269928
C	2.9868869	5.9642457	1.1344076	O	1.5859163	1.3375854	-0.1685707
H	3.6106099	3.9077092	1.4140537	C	1.6916941	2.4806624	0.3562404
				C	3.0875919	3.0545191	0.3951762

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

C	3.9275855	2.4372863	1.5343796	C	-1.6321624	4.6702652	1.8968621
H	4.9438677	2.8500090	1.5042735	C	-1.8379712	3.6662293	0.9436451
C	0.5505370	3.2278923	0.8914326	C	-0.7590337	2.9394345	0.4517813
H	-3.0544078	-0.5861585	-1.4816417	H	1.7512586	4.5059529	2.1817851
H	-4.3637659	1.2720034	-2.4374410	H	-0.1806700	5.7475713	3.0848865
H	-3.2250767	3.1137109	-3.6727075	H	-2.4811129	5.2350650	2.2840042
H	-0.7454017	3.0644957	-3.9409862	H	-2.8427992	3.4588794	0.5757724
H	0.5732833	1.2109435	-2.9624664	H	-0.9141514	2.1817833	-0.3165840
H	-0.2388859	-3.1583135	-1.6357043				
H	-1.8683959	-2.4842079	-1.5805397	Struktur [11+6]‡			
H	-0.9307163	-2.3827189	-3.0859275	63			
H	1.2853100	-1.3663377	1.5470747	C	-1.3815336	2.4690254	-2.2939921
H	1.7946355	-2.4050058	-2.1623785	C	-0.0025416	2.2858384	-2.0227141
H	3.9319697	-3.3680282	-2.8673759	C	0.8885587	3.3298313	-2.3838936
H	5.8075873	-3.6135928	-1.2518329	C	0.4264801	4.5141544	-2.9439699
H	5.5137943	-2.8865609	1.1163169	C	-0.9415962	4.6789634	-3.1846154
H	3.3630506	-1.9001368	1.8436358	C	-1.8372910	3.6505789	-2.8686400
H	-3.8436782	-0.7988746	0.9213337	C	0.6064971	1.1037304	-1.4481843
H	-5.3085495	-2.7572910	1.3177199	C	0.1479133	0.0521156	-0.6458833
H	-4.3097160	-5.0042492	1.7323264	C	-1.3605270	-0.1211516	-0.3363616
H	-1.8311649	-5.2658065	1.7505071	C	-2.1136644	-0.9049231	-1.4343510
H	-0.3702417	-3.3233810	1.3363111	C	1.0900043	-1.1688088	-0.4772837
H	-0.0483382	0.7065066	2.2846493	C	2.5917499	-0.8214452	-0.4088551
H	-1.5941290	0.0963115	2.9053129	C	0.8788664	-2.2269549	-1.5642181
H	-0.1886777	-0.9620721	2.9117794	C	0.8588488	-1.8931887	-2.9249757
H	-1.7631394	0.1122459	0.4969463	C	0.7525938	-2.8837039	-3.9033524
H	0.6870596	-0.8431892	-2.0846451	C	0.6633219	-4.2285760	-3.5337684
H	0.7499653	0.2911637	0.0175150	C	0.6885412	-4.5749996	-2.1814239
H	3.0564767	4.1470177	0.4837240	C	0.7960377	-3.5803725	-1.2057137
H	3.5560193	2.8077899	-0.5687094	C	-1.6750258	-0.6745582	1.0528659
H	3.5008952	2.6573833	2.5222332	C	-1.5880533	-2.0414427	1.3657541
H	3.9963516	1.3482209	1.4194086	C	-1.9289467	-2.5113411	2.6377232
C	0.7482359	4.2638919	1.8318161	C	-2.3813285	-1.6259719	3.6197000
C	-0.3391015	4.9637993	2.3442205	C	-2.4951749	-0.2665874	3.3177185

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

C	2.3968020	1.9158234	0.8782916	H	1.7178587	5.9680031	2.9123674
H	3.4568731	2.0449067	1.1679670	H	-0.6206760	6.1279936	2.0782944
C	1.5303370	3.0275965	1.1719919	H	-1.5739103	4.3379407	0.6412524
H	-2.6489396	0.4239283	-1.7221528	H	-0.1998558	2.3594192	0.0378381
H	-3.2043606	2.6400888	-2.6498845				
H	-1.4100276	4.1138682	-3.5575409				
H	0.9582208	3.3303639	-3.5244513	Struktur [11+15] [‡]			
H	1.5200626	1.1130026	-2.5774722	73			
H	-0.7297283	-2.8667603	-1.7400957	C	-0.8141911	-3.3247960	-1.6477613
H	-2.0797328	-1.7337770	-1.8017105	C	-0.7303168	-3.1012118	-0.2502188
H	-0.9753939	-1.8541705	-3.1890078	C	-0.2972293	-4.1798488	0.5654951
H	0.8959251	-1.6862354	1.7268990	C	0.0538505	-5.4082672	0.0197363
H	1.4648908	-2.7972363	-1.9392753	C	-0.0261368	-5.5994252	-1.3635119
H	3.3819003	-4.2132262	-2.5050031	C	-0.4635248	-4.5569286	-2.1892709
H	5.0461769	-4.8472538	-0.7678706	C	-1.0833509	-1.8867189	0.4564054
H	4.7583172	-4.0529516	1.5790935	C	-1.3161060	-0.5524012	0.0942751
H	2.8311128	-2.6146526	2.1656848	C	-1.4461890	-0.1376786	-1.3922712
H	-3.7968689	0.2541455	0.5530859	C	-2.8229712	-0.5127315	-1.9873775
H	-5.7664878	-1.2451588	0.6572394	C	-1.9543871	0.3587267	1.1771721
H	-5.4610618	-3.6865246	1.0625822	C	-1.4635542	0.0898244	2.6158079
H	-3.1650383	-4.6068642	1.3668415	C	-3.4854303	0.3047486	1.1702523
H	-1.2004660	-3.1212820	1.2448290	C	-4.1835988	-0.9101182	1.1639860
H	0.0567209	0.6495350	2.4425570	C	-5.5765599	-0.9374559	1.2576035
H	-1.6589540	0.4494040	2.8484708	C	-6.2964467	0.2560324	1.3590821
H	-0.5833036	-0.9397005	2.9459737	C	-5.6129980	1.4735334	1.3720928
H	-1.5195440	0.5789571	0.4384829	C	-4.2189209	1.4955515	1.2784874
H	0.8912727	-0.9350226	-1.9019062	C	-1.0904649	1.3135764	-1.7096381
H	1.0575756	0.0913301	0.2772257	C	-1.9956462	2.3719039	-1.5289765
C	2.0766401	4.0674265	1.9619645	C	-1.6631997	3.6743279	-1.9091724
C	1.3019949	5.1713035	2.2961379	C	-0.4225418	3.9443072	-2.4916816
C	-0.0137895	5.2573986	1.8259106	C	0.4841676	2.9012420	-2.6884588
C	-0.5566450	4.2443049	1.0206499	C	0.1505301	1.6022415	-2.2977006
C	0.2041933	3.1306195	0.6936956	O	1.3451126	-0.4768240	0.6564334
H	3.1077520	3.9903972	2.3125821	C	2.3859418	0.2490676	0.6138405
				C	3.6790333	-0.4592485	0.6221700

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und Vinylnaphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und einem Keton besteht

C	2.3311327	1.7174778	0.5912105	H	0.4334368	4.3049451	1.7633158
H	-2.9848177	2.1794135	-1.1119532	H	0.5165869	1.8250297	1.7632773
H	-2.3871938	4.4782634	-1.7688103	C	4.8242620	0.1010780	1.2261289
H	-0.1727265	4.9577606	-2.8076118	C	6.0163597	-0.6186937	1.2672193
H	1.4468792	3.0942198	-3.1633897	C	6.0865144	-1.8910482	0.6923597
H	0.8578025	0.7892019	-2.4810537	C	4.9545000	-2.4568443	0.0920606
H	-3.0803104	-1.5621073	-1.7905442	C	3.7544173	-1.7557258	0.0706508
H	-3.6267721	0.1002507	-1.5653584	H	4.7657846	1.0813921	1.6979420
H	-2.8087650	-0.3533810	-3.0743830	H	6.8921940	-0.1887017	1.7533681
H	-1.0666348	-2.0421579	1.5400477	H	7.0244873	-2.4470260	0.7160588
H	-1.1804411	-2.5496452	-2.3139695	H	5.0139568	-3.4481512	-0.3577916
H	-0.5436868	-4.7131892	-3.2653091	H	2.8659321	-2.1885397	-0.3879588
H	0.2396420	-6.5636562	-1.7983855				
H	0.3820083	-6.2200744	0.6690486				
H	-0.2385967	-4.0321855	1.6454923	Struktur [11+1]‡			
H	-3.6919409	2.4521938	1.3019246	65			
H	-6.1646133	2.4106433	1.4572317	C	1.8486781	-3.6001067	-0.5493258
H	-7.3844188	0.2359484	1.4276615	C	1.3629018	-3.0382922	0.6637180
H	-6.1014283	-1.8934932	1.2486796	C	1.7722593	-3.6527239	1.8828068
H	-3.6410511	-1.8549015	1.0770111	C	2.6389194	-4.7359592	1.8960797
H	-0.3672405	0.0304058	2.6875749	C	3.1145011	-5.2564044	0.6869920
H	-1.8061080	0.9013037	3.2711584	C	2.7098045	-4.6893468	-0.5289299
H	-1.8843807	-0.8384793	3.0265941	C	0.4755164	-1.9165094	0.8042446
H	-1.6711472	1.3883059	0.9112290	C	0.0393954	-0.8640349	-0.0382887
H	-0.6854661	-0.7310909	-1.9233537	C	0.2929445	-0.9298167	-1.5724804
H	0.0227552	-0.4034418	0.3842614	C	-0.6585813	-1.9146237	-2.2884988
C	3.3295202	2.4662036	-0.0684051	C	-1.1819560	-0.0497139	0.4826046
C	3.2698918	3.8572593	-0.0800246	C	-1.1494268	0.2429242	1.9959156
C	2.2314798	4.5188363	0.5820380	C	-2.5294483	-0.6847912	0.1346868
C	1.2370935	3.7864005	1.2405074	C	-2.7960714	-2.0393493	0.3757709
C	1.2770494	2.3966230	1.2336166	C	-4.0650619	-2.5737888	0.1448580
H	4.1301092	1.9522159	-0.5993290	C	-5.0937775	-1.7568363	-0.3320721
H	4.0350996	4.4281128	-0.6063503	C	-4.8450207	-0.4035240	-0.5685170
H	2.1952932	5.6087906	0.5848955	C	-3.5730352	0.1262940	-0.3361305
				C	0.3345499	0.4093319	-2.3061994

Regioselektive Heterodimerisierung von Styrolen mit Diarylethylen und
Vinyl-naphthalen durch ein Katalysatorsystem, das aus einer einfachen Säure und
einem Keton besteht

C	-0.8206237	1.1525072	-2.5994475	H	-5.6428399	0.2447780	-0.9328817
C	-0.7433039	2.3488907	-3.3174064	H	-6.0838885	-2.1740774	-0.5172946
C	0.4901777	2.8219926	-3.7724420	H	-4.2506940	-3.6314104	0.3357965
C	1.6455546	2.0801172	-3.5161130	H	-2.0040942	-2.6977540	0.7425461
C	1.5623326	0.8864738	-2.7941028	H	-0.1811601	0.6476639	2.3226032
C	2.1396939	0.9612205	0.6176321	H	-1.9183178	0.9896278	2.2323372
C	1.6384341	2.2403496	0.4777341	H	-1.3834989	-0.6471777	2.5962027
C	1.2544086	3.1640260	1.5162149	H	-1.1325988	0.9196114	-0.0371343
H	-1.7994928	0.7843520	-2.2901435	H	1.3145533	-1.3279809	-1.6706054
H	-1.6557097	2.9047014	-3.5379334	H	0.9882704	-0.0155755	0.3603251
H	0.5474235	3.7494757	-4.3430340	C	0.6158271	4.3706756	1.1408077
H	2.6114387	2.4207189	-3.8914350	C	0.2382440	5.3059128	2.0983768
H	2.4707786	0.3010012	-2.6287549	C	0.4975387	5.0593318	3.4507341
H	-0.6966727	-2.8896244	-1.7842190	C	1.1399965	3.8754057	3.8423270
H	-1.6830346	-1.5286154	-2.3277648	C	1.5167423	2.9384813	2.8896900
H	-0.3144235	-2.0674847	-3.3206847	H	0.4217273	4.5591387	0.0832824
H	0.1559805	-1.7880595	1.8434323	H	-0.2526093	6.2308185	1.7952144
H	1.5276691	-3.2089976	-1.5098882	H	0.2093331	5.7941342	4.2032737
H	3.0647821	-5.1120034	-1.4690516	H	1.3545873	3.6971021	4.8962616
H	3.7902159	-6.1124152	0.6894600	H	2.0406170	2.0352466	3.2047743
H	2.9410228	-5.1828444	2.8432109	H	1.4896904	2.5974746	-0.5468125
H	1.3948099	-3.2510814	2.8251504	H	2.6737104	0.5298357	-0.2320711
H	-3.3937991	1.1903520	-0.5070795	H	2.4229942	0.5760935	1.6006167

7. Liste der Publikationen

Die folgenden Publikationen wurden zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Doktorarbeit entweder publiziert, eingereicht oder werden noch eingereicht:

1. Sonja Fehn, Muhammad Zaheer, Christine Denner, Martin Friedrich und Rhett Kempe, *New Journal of Chemistry* **2016**, 40, 9252-9256.

„Robustly supported rhodium nanoclusters: Synthesis and applications in selective hydrogenation of lignin derived compounds”

2. Sonja Fehn, Gabriela Hahn, Christine Denner und Rhett Kempe, *wird noch eingereicht*.

„A reusable copper catalyst for the selective dehydrogenation of *N*-heterocycles“

3. Sonja Fehn, Stefan Schwarz und Rhett Kempe, *angenommen: Chemistry Select*

„Regioselective Heterodimerisation of Styrenes with Diarylethene and Vinylnaphthalen by a Catalyst System Consisting of a Simple Acid and Ketone”

8. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer

Prof. Dr. Rhett Kempe

für die Möglichkeit, diese Arbeit auf einem sehr interessanten Gebiet in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Außerdem möchte ich ihm für die gewährte große wissenschaftliche Freiheit, sein fortwährendes Interesse am Thema dieser Arbeit und für die Vielzahl an wissenschaftlichen Diskussionen danken.

Ich danke auch besonders Dr. Christine Denner für die Betreuung „unserer Keramik Gruppe“, ihre stete Ermunterung und Unterstützung, für ihre REM Messungen, sonstigen wissenschaftlichen Diskussionen und die Korrektur dieses Manuskripts. Natürlich darf man an dieser Stelle auch nicht den morgendlichen Gang zum Kaffeeautomaten vergessen, ohne den es wahrscheinlich den ein oder anderen (wissenschaftlichen) Fehlschlag gegeben und der Morgen nicht ganz so rosig ausgesehen hätte.

Ein großer Dank geht an alle meine Laborkollegen, die mich während der vergangenen fast vier Jahre ertragen, unterstützt und immer wieder für wissenschaftliche Anregungen gesorgt haben: Julia-Katharina Ewert, Daniel Forberg, Sabrina Sachau, Stefan Schwarz, Christoph Bäumler, Mirco Eckardt, Tobias Schwob und natürlich meine liebe Gabriela Hahn, die mit mir zuletzt die Fahne der Doktorandinnen an diesem Lehrstuhl hoch gehalten hat. Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kollegen Andreas Gollwitzer, Thomas Dietel, Dominic Tilgner, Martin Friedrich, Nicklas Deibel, Fabian Kallmeier, Frederik Freitag, Dr. Awal Noor, Dr. Sadaf Qayyum, Dr. Torsten Irrgang und Dr. Winfried Kretschmer und den ehemaligen Kollegen Toni Hille, Dr. Sina Rösler und Dr. Johannes Obenauf bedanken.

Vielen Dank auch an meine lieben ‚TEM Analysten‘ Martin Friedrich und Gabriela Hahn, Stefan Schwarz für die DFT-Rechnungen, Florian Puchtler für PXRD Messungen und Reneé Siegel für die Festkörper NMR Messungen.

Danksagung

Außerdem möchte ich mich auch bei Dr. Muhamad Zaheer bedanken, der einiges an Zeit und Ideengut investiert hat, um mein erstes Paper auf den Weg zu bringen.

Ein großer Dank gilt Heidi Maisel, Simone Hoch, Sandra Keller, Walter Kremnitz, Anna-Maria Dietel und besonders Marlies Schilling für ihre Unterstützung hinsichtlich administrativer Aufgaben und ihrer unterstützenden Arbeiten im Labor.

Bedanken möchte ich mich auch bei Bastian Klose, Theresa Wolfrum, Ferdinand Seibold, Franziska Gillsch, Leah Vogel, Christina Thiersch, Carolin Wirth und Christian Müller für ihre unterstützende Arbeit im Labor während diverser Bachelor- und Masterpraktika und dabei gilt ein besonderer Dank Leah Vogel, die mir während ihrer Bachelorarbeit die Tür zu meinem Cu@SiC Thema geöffnet hat und mir auch als Hilfwissenschaftlerin etliche Arbeit abgenommen hat und es freut mich zu hören, dass sie dem Lehrstuhl noch eine Zeit erhalten bleibt.

Ich möchte mich auch bei der Graduiertenschule für die finanzielle Unterstützung zur Konferenz *International Congress on Catalysis 2016* in Peking bedanken.

Ein großer Dank gilt auch Alexandra Philipp, Sebastian Gödrich und Andreas Mark, die mich immer wieder in die heiligen Hallen der physikalischen Chemie (sprich: das Kaffeezimmer) aufgenommen und mir manchmal eine neue Sichtweise aufgezeigt haben.

Zuletzt möchte ich vor allem meiner Familie danken, meinen Eltern Ingrid und Joachim Lippert und meinen Schwiegereltern Wilma und Otmar Fehn, meinen Geschwistern Matthias und Andreas Lippert und meinem Mann Markus Fehn, für die Unterstützung und Motivation, die Liebe und Gebete in den letzten Jahren.

9. (Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen

(§ 5 Nr. 4 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass keine Tatsachen vorliegen, die mich nach den gesetzlichen Bestimmungen über die Führung akademischer Grade zur Führung eines Doktorgrades unwürdig erscheinen lassen.

(§ 8 S. 2 Nr. 5 PromO)

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

(§ 8 S. 2 Nr. 7 PromO)

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

(§ 8 S. 2 Nr. 8 PromO)

Ich habe die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades anderweitig eingereicht und habe auch nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden.

(§ 8 S. 2 Nr. 9 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern in Anspruch genommen habe und auch künftig nicht nehmen werde.

.....

Ort, Datum, Unterschrift