

BAYERISCHER FORSCHUNGSVERBUND KATALYSE (FORKAT II)

Statusbericht

März 2000

## Teilprojekt C2.4

### Metathese siliciumhaltiger Cycloolefine

Universität: Oskar Nuyken, Bettina K. M. Müller, Kamelia Karlou-Eyrisch  
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe  
Wolfgang A. Herrmann  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie, TU München

Industrie: Richard Weidner, Bernward Deubzer, Christian Herzig  
Wacker-Chemie, Burghausen

---

#### 1 Metathese

Die Entdeckung der Olefinmetathese geht auf das Jahr 1955 zurück, wobei die Bezeichnung für diese Reaktion eng mit dem Namen Calderon verbunden ist <sup>[1]</sup>. Die Reaktion einer ringöffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP) wurde erstmals von der Firma DuPont bei der Umsetzung von Norbornen mit einem Übergangsmetallkatalysator vom Ziegler-Natta-Typ beobachtet <sup>[2]</sup>.

Im Zuge der raschen Entwicklung auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie hat die Metathese-Reaktion in den letzten Jahrzehnten zunehmend Bedeutung in der Chemie der C-C-Bindungsknüpfung erlangt <sup>[3]</sup>. Exemplarisch zu erwähnen sind hier die Naturstoffsynthesen die die Ringschlussmetathesereaktionen einbeziehen. So ermöglicht beispielsweise eine Olefinmetathese den Ringschluss bei der Totalsynthese des antitumor-wirksamen Makrolids Epothilon <sup>[4]</sup>.

Nicht nur in der Naturstoffsynthese ist die Metathese eine wichtige Reaktion geworden, auch bei der Darstellung von Monomeren spielt die Metathese eine nicht mehr wegzudenkende Rolle.

## 2 Motivation

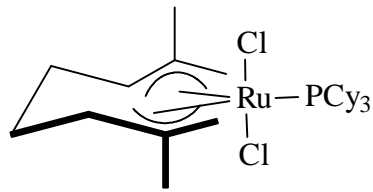
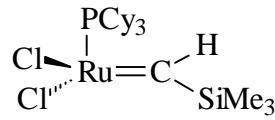
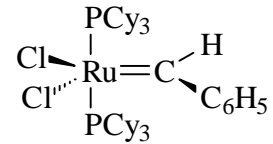
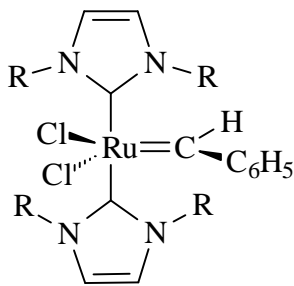
Anfänglich wurde das Augenmerk vorwiegend auf siliciumhaltige  $\alpha,\omega$ -Olefine gerichtet. Dieses Projekt wurde daher mit der Planung der Synthese siliciumhaltiger Cycloolefine begonnen. Die synthetisierten Si-funktionalisierten Verbindungen sollten dann durch die nachfolgende Cross-Metathese (Ethenolyse) in die gewünschten Si-haltigen  $\alpha,\omega$ -Olefine überführt werden. Durch diese Metathese-Reaktionen sollten Verbindungen zugänglich werden, die sowohl über die Siliciumfunktion zur Kondensation gebracht werden können als auch über die beiden olefinischen Gruppen vernetzbar sind.

Desweiteren sind, in Kooperation mit der Firma Wacker, Untersuchungen geplant, multifunktionale siliciumhaltige Verbindungen darzustellen, bei denen die funktionellen Gruppen bzw. Doppelbindungen unterschiedliche Reaktivitäten besitzen. Im Erfolgsfall r Strategie viele Verbindungen für anspruchsvolle und industriell relevante

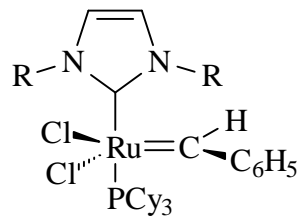
## 3 Katalysatorsysteme

Bei Metathese-Reaktionen spielt die Wahl des geeigneten Katalysatorsystems eine entscheidende Rolle. Die Empfindlichkeit des Katalysators insbesondere gegenüber funktionellen Gruppen des Olefins und gegenüber Sauerstoff hängt von der Natur des Zentralmetalls ab. Dabei nimmt Ruthenium eine Sonderstellung ein. Der Grund dafür ist in der vergleichsweise homopolaren Ruthenium-Kohlenstoffbindung zu suchen. Ein Vergleich der Reaktivitäten der metatheseaktiven Metalle Ti, W, Mo und Ru gegenüber unterschiedlich funktionalisierten Olefinen wurde von Grubbs im Jahre 1994 angestellt <sup>[5, 6]</sup>.

Ruthenium nimmt diesen Befunden zufolge eine hervorragende Stellung ein. Es toleriert die Gegenwart vieler funktioneller Gruppen, sowie alkoholische und sogar wässrige Bedingungen. Aus diesem Grund fiel unsere Wahl auf rutheniumhaltige Katalysatorsysteme. Nachfolgend aufgeführte Katalysatorsysteme wurden von uns bereits für die Cross-Metathese-Reaktion eingesetzt bzw. sollen in naher Zukunft erprobt werden.

**K 1****K 2****K 3**

R = iPr,....

**K 4**

R = iPr, Cy,....

**K 5**

Abbildung 1: Zur Metathese herangezogene Katalysatorsysteme.

Die aufgeführten Katalysatoren sind entweder leicht zugänglich oder im Arbeitskreis Prof. W. A. Herrmann verfügbar. Diese sind uns vom Arbeitskreis Prof. W. A. Herrmann zugesagt.

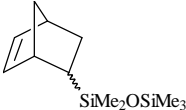
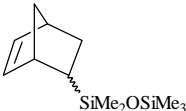
## 4 Rückblick und aktuelle Forschungsergebnisse

### 4.1 Rückblick

Begonnen wurde mit Polymerisationsuntersuchungen von siliciumhaltigen Cycloolefinen und deren Cross-Metathese-Reaktionen mit 1-Octen, um die für uns wichtige Ethenolyse-Reaktion besser zu verstehen (Statusbericht Juni 1999; FORKAT II) <sup>[6]</sup>. Zunächst fielen bei den Metathese-Reaktionen ausschließlich Polymere an. Deshalb wurde die Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) intensiv untersucht, um daraus gewonnene Erkenntnisse für die Darstellung der gewünschten Monomere zu nutzen, d. h. eine Polymerisation zu vermeiden. Als Alternative zur Vermeidung der Polymerisation ergab sich auch die

Möglichkeit das Polymer durch Reaktion mit Ethen wieder abzubauen, um zum gewünschten Monomer zu gelangen. Die Durchführbarkeit dieses Weges wurde durch eine Abnahme der Molmasse der primär gebildeten Polymere sowie durch die Bildung der gewünschten  $\alpha,\omega$ -Diolefine nachgewiesen. Allerdings waren die so erhältlichen  $\alpha,\omega$ -Diolefinmengen sehr gering. Auch durch Druckerhöhung auf 3 MPa konnte die Ausbeute an  $\alpha,\omega$ -Diolefin nur wenig gesteigert werden. Diese Befunde verdeutlichen, dass auch durch eine Druckerhöhung kein reines  $\alpha,\omega$ -Olefin erhalten werden konnte (Tabelle 1). Der Weg einer Erhöhung des Ethendrucks wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Tabelle 1: ROMP mit und ohne Ethen-Einfluss<sup>a, b</sup>

Cycloolefin	Ethen	Ausbeute / % <sup>c</sup>	$M_n$ / kg mol <sup>-1</sup> <sup>d</sup>	$M_w / M_n$ <sup>d</sup>
	ohne	94	310	1,8
	mit <sup>e</sup>	89	5,6	1,7

<sup>a</sup> Reaktionszeit: 24 h; T = RT; Lösungsmittel: Toluol; [Monomer]/[Ru] = 350/1.

<sup>b</sup> Katalysator: Bisallyl-Ruthenium-Katalysator (K 2).

<sup>c</sup> Ausbeute wurde gravimetrisch bestimmt.

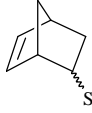
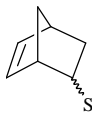

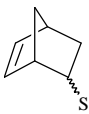
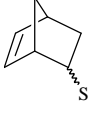
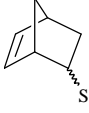
<sup>d</sup> THF-GPC vs. Polystyrol Standards.

<sup>e</sup> Druck von 0,4 MPa bis 3,0 MPa.

Die Ausbeute an  $\alpha,\omega$ -Olefinen konnte durch die Anwendung von TMSD (Trimethylsilyldiazomethan) als Aktivator deutlich verbessert werden. Dabei kann als sicher angenommen werden, dass intermediär aus K 1 die aktivere Spezies K 2 gebildet wird.

Die nachfolgend aufgeführte Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse, die sich bei der Ethenolyse von siliciumhaltigen Cycloolefinen mit dem Katalysatorsystem K 2 ergaben.

Tabelle 2: Ethenolyse von siliciumhaltigen Cycloolefinen mit dem Allyl-Ruthenium-Katalysator (K 1) und TMSD als Aktivator (K 2)<sup>a, c</sup>.

Eingesetztes Cycloolefin	[Ru] / [Cycloolefin]	[Ethen] / [Cycloolefin]	[Ru] / [PCy <sub>3</sub> ]	[TMSD] / [Ru]	Ausbeute an $\alpha,\omega$ -Diolefin in % <sup>b</sup>	Nebenprodukt
	1/700	4	1,5	1,5	25	-
	1/600	2,5	3	1,5	20	Ja <sup>d</sup>
	1/950	10	2	1,5	32	-
	1/400	14	3	1,5	48	Ja <sup>d</sup>
	1/600	10	1,5	1,5	20	-
	1/700	10	3	2	31	-

<sup>a</sup> Reaktionszeit: 24 h; T = RT; Lösungsmittel: Toluol.

<sup>b</sup> Ausbeute wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR- und GC/MS-Spektroskopie ermittelt.

<sup>c</sup> [Ethen]<sub>Sättigung</sub> in Toluol 0.58 mol/l (0,4 MPa).

<sup>d</sup> Bildung von oligomeren Triolefinen; hier wurde die Reihenfolge der Zugabe verändert.

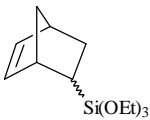
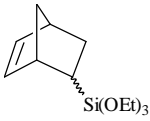
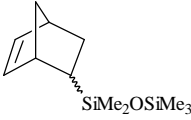
Bei den Metathese-Reaktionen, bei denen das Cycloolefin und Ethen vorgelegt wurde, konnte nach der Zugabe des Katalysators K 2, neben oligomeren Produkten auch  $\alpha,\omega$ -siliciumhaltige Diolefine nachgewiesen werden. Die Oligomerenbildung konnte verhindert werden, in dem der allylische Rutheniumkatalysator (K 1) mit Ethen vorgemischt und kurz vor der Cycloolefinzugabe TMSD (Trimethylsilyldiazomethan) zugegeben wurde. Dabei konnten die Ausbeuten an  $\alpha,\omega$ -Diolefinen von ca. 20 auf ungefähr 50 % deutlich verbessert werden.

## 4.2 Ergebnisse

In der zurückliegenden Zeit gelang es uns, siliciumhaltige Cycloolefine durch Ethenolyse quantitativ in  $\alpha,\omega$ -Olefine zu überführen. Dabei stellte sich heraus, dass diese Ethenolyse über den Ethendruck, die Wahl des Katalysatorsystems und die Reihenfolge der Eduktzugabe gesteuert werden kann.

Erst durch die optimierte Reaktionsführung - das bedeutet, durch die Einhaltung der Reihenfolge der Eduktzugabe, Katalysatoraktivierung und höheren Ethendruck - konnten schließlich quantitativ die gewünschten  $\alpha,\omega$ -siliciumhaltige Diolefine dargestellt werden. Durch die Vormischung der Katalysatorlösung (K 3 war besonders gut geeignet) wird K 3 in das aktive Carben  $L_nRu=CH_2$  ( $L_n$  = Ligandensphäre des Rutheniums) überführt und dieses reagiert mit dem anschließend zugesetzten siliciumhaltigen Cycloolefin quantitativ zum gewünschten siliciumfunktionalisierten  $\alpha,\omega$ -Diolefin. In Tabelle 3 sind die Untersuchungsergebnisse der Ethenolyse-Reaktion aufgeführt. Diese Tabelle verdeutlicht, dass man durch die geeignete Wahl von Katalysator, Druck, Temperatur und Reihenfolge der Eduktzugabe quantitativ Diolefine erhalten kann.

Tabelle 3: Ethenolyse von siliciumhaltigen Cycloolefinen mit dem Grubbs-Katalysator (K 3)<sup>a, c</sup>.

Eingesetztes Cycloolefin	[Ru] / [Cycloolefin]	[Ethen] / [Cycloolefin]	Ausbeute an $\alpha,\omega$ -Diolefin / % <sup>b</sup>	Nebenprodukt
	1/1000	23	99	-
	1/4000	30	99	-
	1/1000	14,5	99	-

<sup>a</sup> Reaktionszeit: 24 h; T = RT; Lösungsmittel: Toluol.

<sup>b</sup> Ausbeute wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR- und GC/MS-Spektroskopie ermittelt.

<sup>c</sup> [Ethen]<sub>Sättigung</sub>: 0,58 mol/l (0,4 MPa)<sup>[9]</sup>.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Bruttogleichung der Cross-Metathese von Ethen mit ausgewählten Cycloolefinen und die dabei entstehenden siliciumhaltigen  $\alpha,\omega$ -Diolefine.

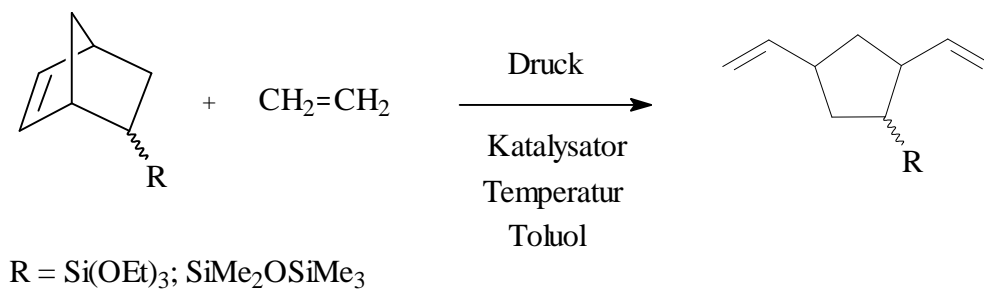


Abbildung 2: Allgemeines Ethenolyse-Schema.

Aufgrund der experimentellen Befunde ist es möglich, alle Reaktionen (siehe Abbildung 3), die bei der Umsetzung von siliciumhaltigen Norbornenderivaten mit Ethen auftreten können, zu erklären. Aus substituierten Norbornenderivaten können durch Einwirkung von Ethen in Gegenwart eines geeigneten Katalysatorsystems entweder direkt oder über den Umweg der Polymerisation die gewünschten  $\alpha,\omega$ -Diolefine erhalten werden.

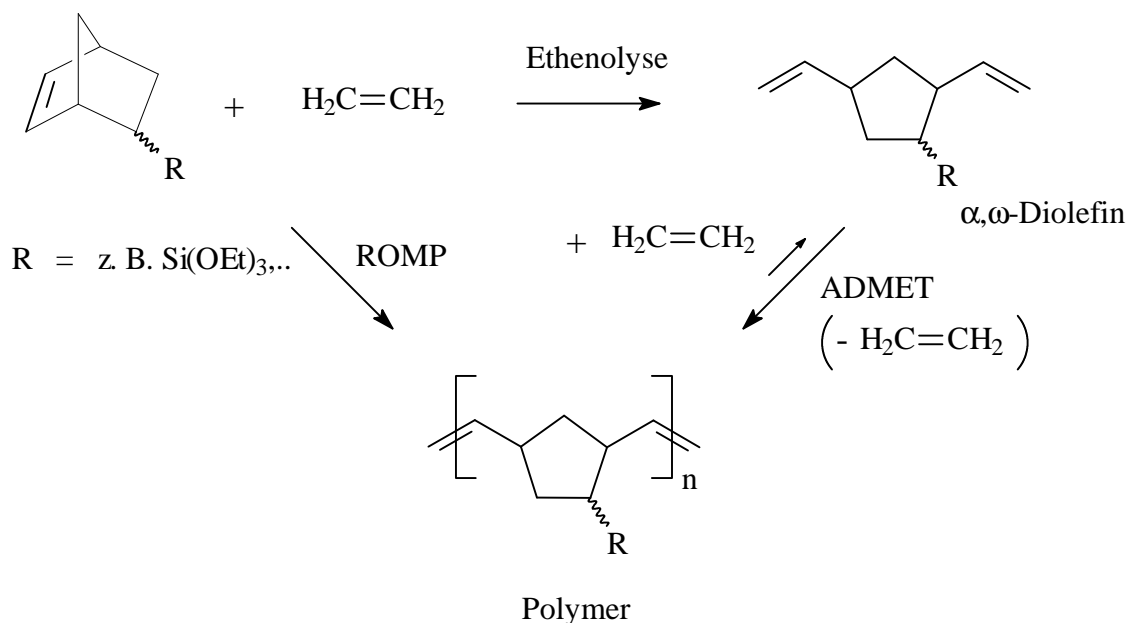


Abbildung 3: Mögliche Reaktionen, die bei der Ethenolyse auftreten können.

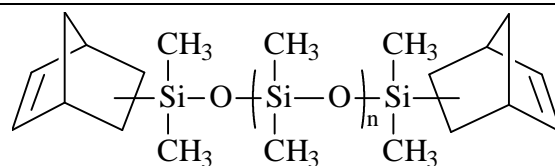
Es konnte anhand von Polymerisationsuntersuchungen (Tabelle 1) gezeigt werden, dass die durch ROMP entstandenen Polymere durch den Einsatz von Ethen zu dem entsprechenden  $\alpha,\omega$ -Diolefin abgebaut werden können. Diese Abbaureaktion findet jedoch unter den

gewählten Bedingungen nur zu einem zu geringem Ausmaß statt. Um  $\alpha,\omega$ -Olefine zu erhalten, war eine andere Reaktionsführung nötig. Durch Mischen der Edukte und nachträglicher Zugabe des Katalysators konnte überwiegend das entsprechende Polymer, welches zwar zu geringen Teilen abgebaut werden konnte, jedoch nicht das erwünschte Diolefin in brauchbaren Mengen erhalten werden. Durch schnelleres Mischen von Cycloolefin, Katalysator und Ethen konnte die Ausbeute an siliciumhaltigen  $\alpha,\omega$ -Diolefinen erhöht werden. Allerdings entstanden auch größere Anteile an Oligomeren (Tabelle 2). Ausschließlich  $\alpha,\omega$ -Olefine erhielt man erst durch vorgeschaltetes Mischen des Katalysators mit Ethen und späterer Zugabe des Cycloolefins (Tabelle 3).

Durch diese wichtigen Vorarbeiten sind unseres Erachtens Synthesewege zu vielfältigen neuen Monomeren und Polymeren eröffnet worden<sup>[7]</sup>. Über einige Ergebnisse haben wir bereits mehrfach berichtet<sup>[8]</sup>. Wichtig ist für uns die Frage, ob sich diese Darstellungsmethodik auch auf komplexere Reaktionskomponenten anwenden läßt und inwieweit sich diese Erfahrungen verallgemeinern lassen.

#### 4.3 Anwendung der Ethenolyse auf komplexere Cycloolefin-Systeme

Im folgenden wurden die über Siloxanbrücken verbundene Norbornene, welche von der Firma Wacker für die Metathese-Reaktionen zur Verfügung gestellt wurden, untersucht.



---


$$n = 0$$

$$n = 11$$

$$n = 12$$


---

Abbildung 4: Siloxanverbrückte Norbornene.

Am Beispiel der in Abbildung 4 aufgeführten Bisnorbornene sollte das Reaktionsverhalten komplexerer Systeme bei der Ethenolyse untersucht werden.



Tabelle 4: Ethenolyse von siloxanverbrückten Bisnorbornenen<sup>a,b</sup>.

Bisnorbornen	[Ru] / [Bisnorbornen]	[Ethen] / [Bisnorbornen]	p <sub>Ethen</sub> in MPa <sup>d</sup>	Ausbeute in % <sup>c</sup>
n = 0	1/6000	1,5	0,4	89
	1/2000	23	0,4	99
	1/2000	7	0,2	99
n = 11	1/2000	20	0,4	99
	1/1380	50	0,4	99
	1/1375	20	0,3	99
	1/1375	7	0,2	99
n = 12	1/6000	20	0,4	97
	1/2000	8	0,2	99
	1/1400	26	0,4	99
	1/1400	8	0,3	99

<sup>a</sup> Reaktionszeit: 24 h; T = RT; Lösungsmittel: Toluol.

<sup>b</sup> Katalysator: Grubbs-Katalysatorsystem (K 3).

<sup>c</sup> Charakterisierung erfolgte mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie.

<sup>d</sup> [Ethen]<sub>Sättigung</sub>: 0,58 mol/l (0,4 MPa); 0,26 mol/l (0,2 MPa); 0,42 mol/l (0,3 MPa)<sup>[9]</sup>.

Die Cross-Metathese von siloxanverbrückten Norbornenen und Ethen unter Verwendung des -Katalysators (K 3) ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Parameter der Reaktionsführung sowie die Ausbeuten der Multivernetzer sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

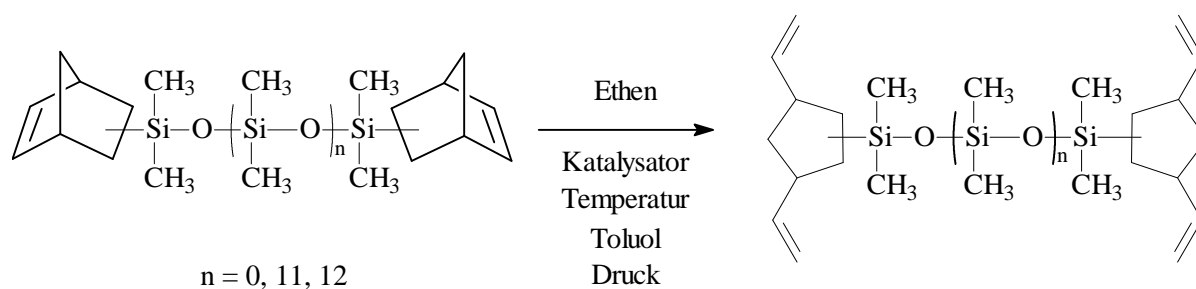


Abbildung 5: Ethenolyse siloxanverbrückter Norbornene.

-Polymerisation der substituierten Norbornene praktisch vollständig unterdrückt werden kann.

Es stellte sich natürlich die Frage, ob diese Reaktionen ausschließlich auf Ethen beschränkt sind, oder ob Propen ebenfalls geeignet ist (Abbildung 6).

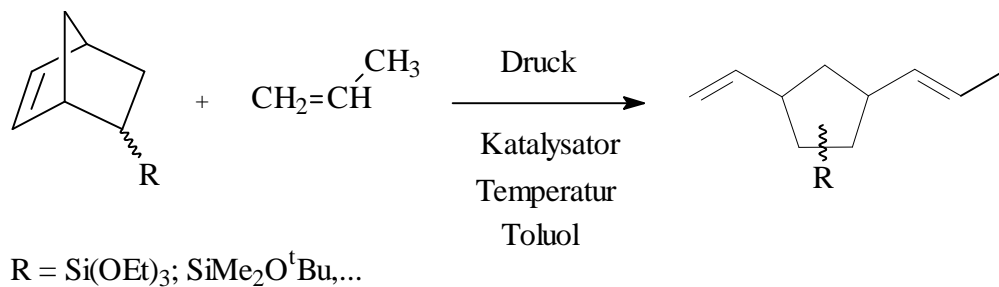
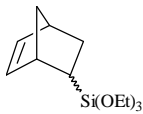
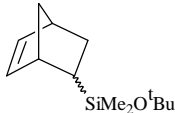


Abbildung 6: Propenolyse von siliciumhaltigen Cycloolefinen.

Tabelle 5: Propenolyse von siliciumhaltigen Cycloolefinen mit dem Grubbs-Katalysator (K 3)<sup>a, c</sup>.

Eingesetztes Cycloolefin	[Ru] / [Cycloolefin]	[Propen] / [Cycloolefin]	Ausbeute an $\alpha$ -Diolefin / % <sup>b</sup>	Nebenprodukt <sup>d</sup>
	1/1000	123	70	-
	1/1000	107	74	-

<sup>a</sup> Reaktionszeit: 24 h; T = RT; Lösungsmittel: Toluol.

<sup>b</sup> Ausbeute wurde gravimetrisch ermittelt (nach der Aufreinigung).

<sup>c</sup> [Propen] Sättigung: 4,8 mol/l (0,5 MPa)<sup>[9]</sup>.

<sup>d</sup> keine Nebenprodukte mittels GC/MS-Spektroskopie gefunden.

Die Propenolyseuntersuchungen machten deutlich, dass eine Cross-Metathese von Norbornenderivaten mit Propen prinzipiell möglich ist und die von uns gefundene Reaktionsführung ohne weitere Optimierung zu den ringgeöffneten Diolefin-Verbindungen führt. Zu klären ist noch, welche isomere Verbindungen bei dieser Cross-Metathese entstehen. Außerdem sollen mit diesen siliciumhaltigen Diolefinen Reaktionen durchgeführt werden, die neue Anwendungsfelder erschließen (Si-C-Hybridwerkstoffe).

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die von uns bisher durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass man mittels Reaktionsführungen im Druckreaktor selektiv Ethenolyse und Propenolyse durchführen kann. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der Grubbs-Katalysator (K 3) besonders gut für Metathese-Druckreaktionen geeignet ist. Erst ab einem Gasdruck von 0,2 MPa und bei Wahl der richtigen Folge der Zugabe der Edukte können die siliciumhaltigen Cycloolefine in die olefine überführt werden.

Eine Variation des Katalysatorsystems soll in Zukunft zeigen, ob sich auch die Katalysatoren aus der Arbeitsgruppe W. A. Herrmann, beispielsweise K 3 und K 4, für diese Art der Cross-Metathese bezüglich Selektivität und Aktivität eignen.

Mit der von uns gefundenen Reaktionsführung können wir jetzt ein breites Spektrum an multifunktionalen Verbindungen generieren, welche dann in Folgereaktionen ihren Einsatz finden sollen. Mögliche Reaktionen sind in der nachfolgenden Abbildung 7 aufgeführt.

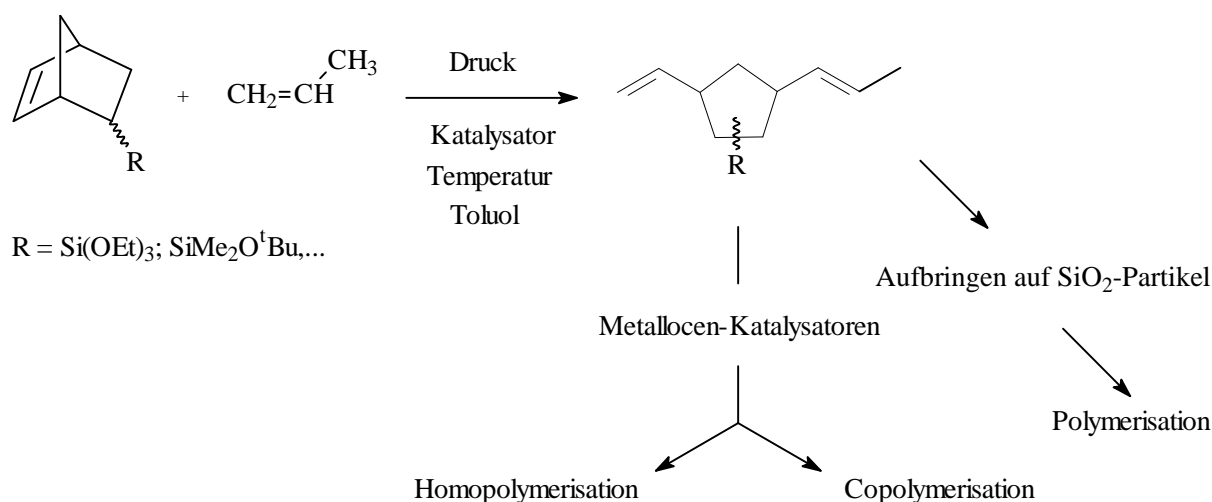


Abbildung 7: Geplante Folgereaktionen.

Vorstellbar sind auch Variationen bei der Wahl des Druckgases. Anstelle von den Standardgasen wie Ethen und Propen könnten Isopren und 1-Buten verwendet werden. Die in der folgenden Abbildung dargestellten Synthesereaktionen zeigen die möglichen Endverbindungen.

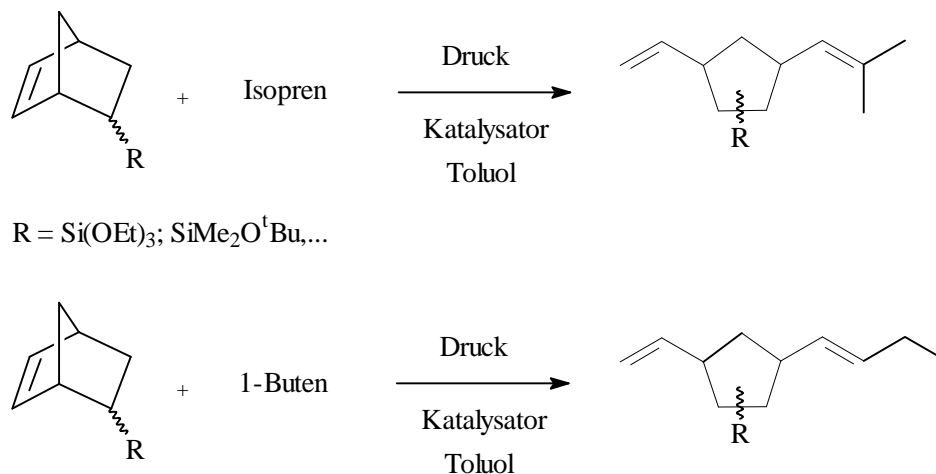


Abbildung 8: Mögliche Reaktionen, am Beispiel von substituierten Norbornenen, unter Variation des Synthesegases.

Durch die neue Reaktionsführung können für die zukünftigen Forschungen auf dem Gebiet der siliciumhaltigen Diolefine noch viele aussichtsreiche Verbindungen synthetisiert werden.

In zukünftigen Untersuchungen sollen ausgewählte Norbornene und andere ungesättigte mit funktionellen Gruppen wie CN, COOH, CH<sub>2</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>SO<sub>3</sub>H u. a. der Cross-Metathese mit niedermolekularen Olefinen unterzogen werden.

Ein wichtiges Arbeitsfeld bleibt aber auch die Ringöffnende Metathese-Polymerisation. Hier eröffnen sich wegen der neuen Katalysatorgeneration und ihrer Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ganz neue Perspektiven für den Aufbau von Homo-, Co- und segmentierten Polymeren.

## Finanzierung:

Dieses Projekt erhielt finanzielle Unterstützung von der Wacker Chemie in Burghausen (Siehe Bericht der Firma Wacker über finanzielle Aufwendungen, vom 11.02.2000).

## Industrielle Anwendung:

Teilergebnisse fanden Eingang in die folgenden Patente:

Eur. Patent: 98124460.1-2110, 16.02.1999, Wacker-Chemie.

US Patent: Anmeldung 05.03.1999.

## Literaturverzeichnis:

- [1] N. Calderon, *Acc. Chem. Res.* **5**,127 (1972).
- [2] A. W. Anderson, N. G. Merckling, U.S. Pat. 2721189, Du Pont, A. W. Anderson, N. G. Merckling *Chem. Abstr.* **50**, 3008i (1955).
- [3] R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **54**, 4413 (1998).
- [4] K. N. Nicolaou, F. Roschinger, D. Vourloumis, *Angew. Chem.* **110**, 2120 (1998).
- [5] R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **A31(11)**, 1829 (1994).
- [6] Statusbericht Juni 1999, FORKAT II; Statusseminar-Vortrag 25. Juni 1999 TU-München.
- [7] K. Karlou-Eyrisch; B. K. M. Müller, C. Herzig, O. Nuyken, *J. Organomet. Chem.* im Druck.
- [8] 1.) Vorträge. Silicontagung April 1998, Universität Mainz November 1998, Makromolekulares Kolloquium Freiburg Februar 1999, ACS Meeting Anaheim April 1999; *Pros. Amer. Chem. Soc. div. Polym. Mat.* **80**, 46 (1999). 2.) N. Auner, J. Weis, "Organosilicon Chemistry IV", O. Nuyken, K. Karlou-Eyrisch, J. Weis, B. Deubzer, C. Herzig, VCH, Weinheim 2000, 667.
- [9] N. Herfert, Ph.D. Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1992.