

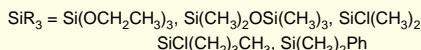
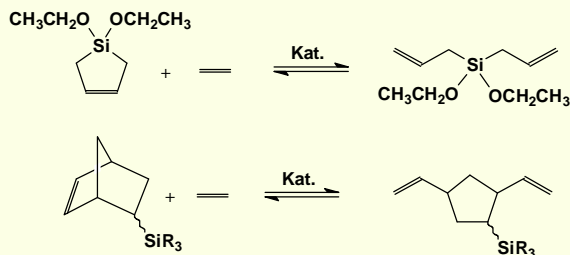


Einleitung

Reaktive Silicone, d. h. hydroxy-, amino-, epoxy-, carboxy- und vinylfunktionalisierte Polydimethylsiloxane, finden wachsendes wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse als reaktive Modifizierungsreagenzien in der organischen Polymersynthese. Silicone mit Olefinsubstituenten besitzen beachtlichen synthetischen Wert in der organischen Chemie, vor allem aufgrund ihrer Reaktionsmöglichkeiten mit diversen Elektrophilen zu substituierten Produkten [1]. Silicone mit terminalen Olefinen besitzen im Hinblick auf Hydrosilylierungsreaktionen große technische Bedeutung. Bislang werden die technisch verwendeten Vinyl- und 5-Hexenyl-Siliziumbausteine mittels Hydrosilylierung von Acetylen und 1,5-Hexadien hergestellt. Grignardreaktionen bieten einen alternativen Zugang zu solchen Bausteinen. Sie sind aber aufgrund ihrer geringen Effektivität wirtschaftlich weniger interessant, außerdem entstehen bei diesen Reaktionen große Salzengen.

Cross-Metathese-Reaktionen

Eine elegante Synthesemöglichkeit für siliziumhaltige α,ω -Olefine stellt die übergangsmetallkatalysierte Cross-Metathese-Reaktion [2] entsprechender Cycloolefine mit Ethen (Ethenolyse) dar.



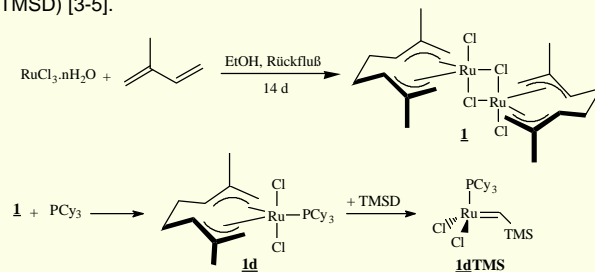
Bei der Ethenolyse eines Cycloolefins besteht allerdings die Gefahr, neben dem gewünschten Cross-Metathese-Produkt Homo-Metathese-Produkte des Cycloolefins (Oligomere, Polymere) oder aber ausschließlich diese zu erhalten. Daher sind für die Selektivität der Reaktionen ausschlaggebende Faktoren, wie die Wahl des Katalysators, die Wahl eines bezüglich Ringöffnung günstigen Cycloolefins und die optimalen Reaktionsbedingungen von zentraler Bedeutung. In diesem Zusammenhang erwiesen sich siliziumsubstituierte Norbornenderivate aufgrund der hohen Ringspannung des Norbornen-Gerüsts als besonders geeignet. Außerdem sind diese Edukte durch die Hydrosilylierung des Norbornadiens mit den entsprechenden Silanen leicht zugänglich.

Literatur

- 1) E. W. Colvin, *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London (1988).
- 2) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London (1983).
- 3) L. Porri, M. C. Gallazi, A. Colombo, G. Allegra, *Tetrahedron Lett.* **47**, 4187 (1965).
- 4) W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, S. C. Glander, *Angew. Chem.* **108**, 1169 (1996).
- 5) A. Demonceau, A. W. Stumpf, E. Saive, A. F. Noels, *Macromolecules* **30**, 3127 (1997).

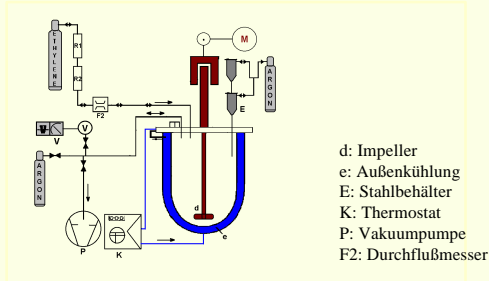
Katalysatorsystem

Zur Durchführung der Metathese-Reaktionen wurden als Katalysatoren, insbesondere wegen ihrer hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, Sauerstoff- und Feuchtigkeitseinflüssen, Ruthenium-Komplexe ausgewählt. Hierzu stellte sich der Ruthenium(II)-Katalysator **1d**TMS mit den stark basischen (pK_a : 9.7) und sperrigen (Tolman-Winkel: 170°) Tricyclohexylphosphan-Liganden als besonders geeignet heraus. Ausgehend von dem dimeren bisallylischen Ruthenium(IV)-Komplex **1** wird der Präkatalysator **1d** durch Zugabe von Tricyclohexylphosphan *in situ* hergestellt. Unmittelbar danach erfolgt dessen Aktivierung durch Zugabe von Trimethylsilyldiazomethan (TMSD) [3-5].



Apparatur zur Durchführung der Cross-Metathese-Reaktionen mit Ethen

Zur Unterdrückung der Homo-Metathese des Cycloolefins muß ein Ethen-Überschuß zu Beginn der Metathese-Reaktionen vermieden werden. Daher werden die Ethenolyse-Reaktionen im Autoklaven unter Ethen-Überdruck durchgeführt. Somit kann die Ethen-Konzentration durch den jeweiligen Ethen-Druck und die Menge an Lösungsmittel stets oberhalb der molaren Konzentration des Cycloolefins eingestellt werden. Außerdem ist es vorteilhaft, den Autoklaven mit externen Stahlbehältern zu erweitern. Somit kann der Katalysator in Toluol vorgelegt und nach der Sättigung dieser Lösung mit Ethen das Cycloolefin aus dem Stahlbehälter unter Argongegen-Druck in den Autoklaven eingespritzt werden.



Geplante Arbeiten

- 1) Optimierung der Ethenolyse-Reaktionen
- 2) Einsatz von einkomponentigen Katalysatoren z. B. Grubbs-Rutheniumalkylen-Komplexen
- 3) Bestimmung der Konzentration- und Temperaturabhängigkeit der Katalysatoraktivität zur Optimierung der Reaktionen