

# Zwischenbericht Forkat

## Projekt Nr. C 2.4

### Ethenolyse siliciumhaltiger Cycloolefine

Oskar Nuyken, Kamelia Karlou-Eyrisch, Bettina K. M. Müller  
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, TU München  
Bernward Deubzer, Christian Herzig, Johann Weis, Wacker-Chemie

#### 1 Einleitung

Für die geplante Synthese von siliciumhaltigen  $\alpha,\omega$ -Olefinen stehen mehrere Wege zur Auswahl. Zum einen können diese aus endständigen Trioolefinen durch einfache Hydrosilylierung gebildet werden:

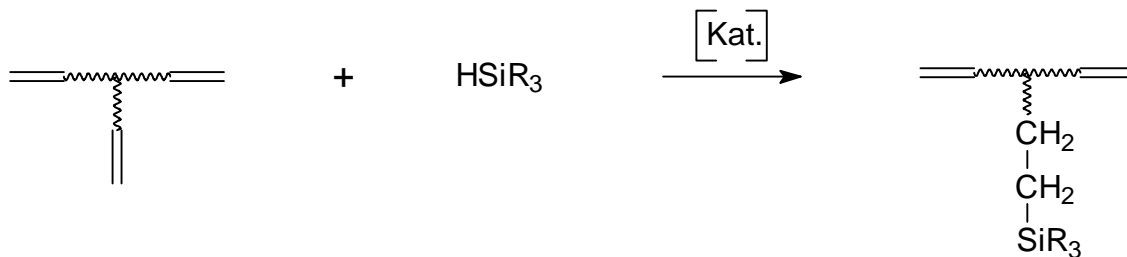


Abbildung 1: Hydrosilylierung von  $\alpha,\omega$ -Olefinen

Solche Trioolefine sind allerdings sehr teuer und schwer zugänglich. Eine Alternative stellt die folgende Substitutionsreaktion dar:

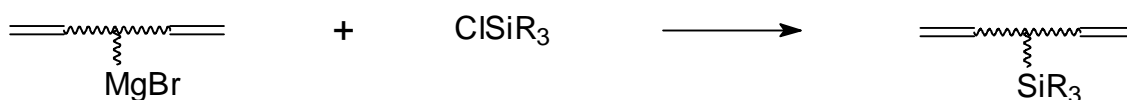
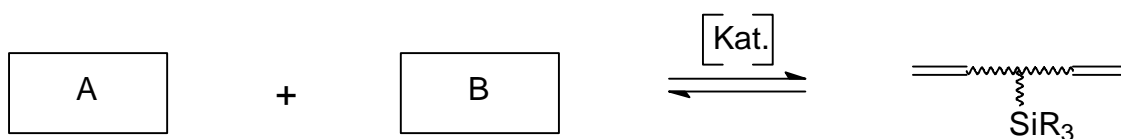


Abbildung 2: Grignardsynthese von  $\alpha,\omega$ -Olefinen

Da Grignard-Reagenzien als industrielle Zwischenprodukte nicht sonderlich attraktiv sind, haben wir uns um einen 3. Syntheseweg bemüht und versucht, diese  $\alpha,\omega$ -Olefine durch Cross-Metathese herzustellen:



Gleichung 1: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Olefinen durch Cross-Metathese

Es war von Beginn an klar, daß als B nur Ethen in Betracht kam, während es für A mehrere Kandidaten gab.

## 2 Metathese

### 2.1 Metathese – Allgemeine Betrachtungen

Die Metathese wurde vor ca. 40 Jahren entdeckt, als bei der Ziegler-Natta-Polymerisation von Norbornen ein hochungesättigtes Nebenprodukt beobachtet wurde<sup>1,2</sup>:

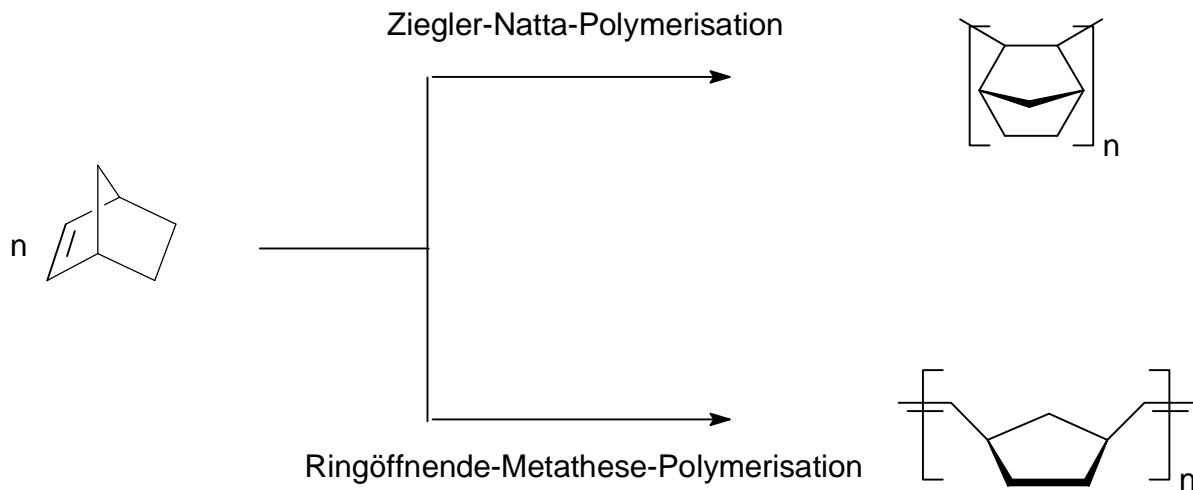


Abbildung 3: Norbornen-Polymerisation mittels ringöffnender Metathese-Polymerisation (ROMP) und nach Ziegler-Natta

Nur wenig später wurde die „Disproportionierung“ eines unsymmetrisch substituierten Olefins in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren als Metathese bezeichnet<sup>3,4</sup>.

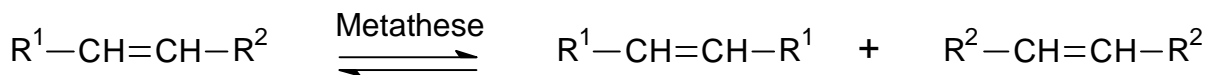


Abbildung 4: Allgemeines Metatheseschema

Inzwischen hat dieser Reaktionstyp auch Eingang in die Technik gefunden. Allerdings handelt es sich bei fast allen technisch relevanten Reaktanden um Olefine, die außer Alkyl- und Arylgruppen keine anderen funktionellen Gruppen tragen. Die Intoleranz der Katalysatoren war nahezu ein „Markenzeichen“ dieser ansonsten so interessanten Reaktion.

Wir haben die meisten Untersuchungen mit funktionalisierten Norbornenderivaten durchgeführt:

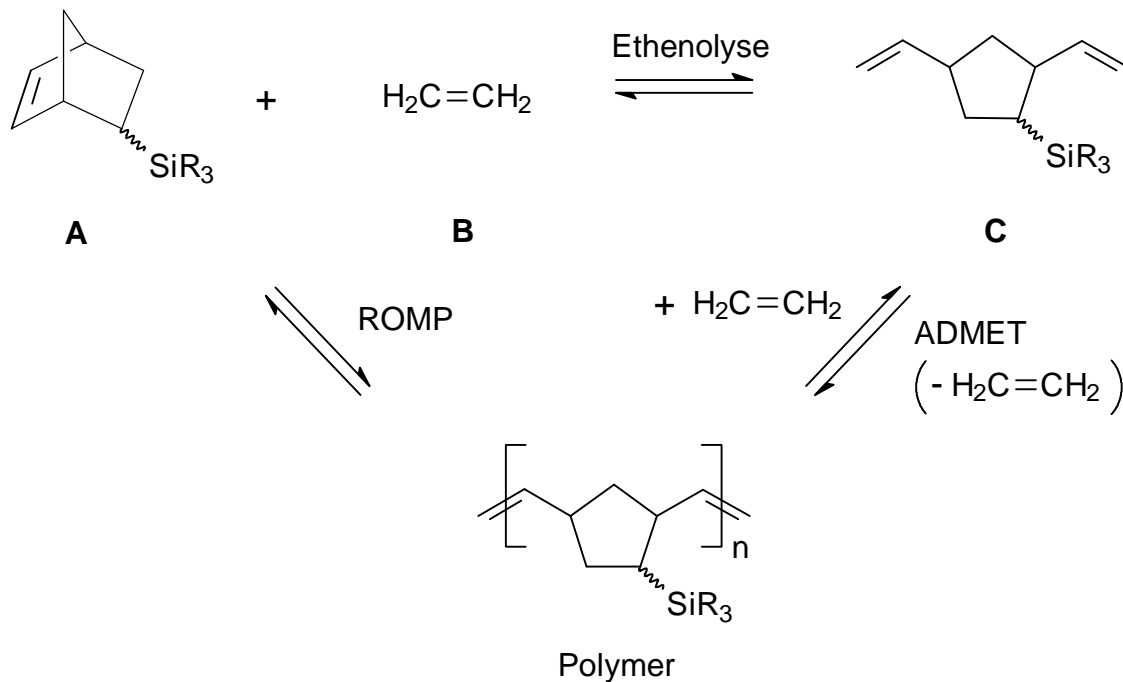


Abbildung 5: Mögliche Reaktionen bei der Umsetzung von Norbornenderivaten mit Ethen

In diesem Schema werden mehrere Probleme angesprochen:

- Gibt es Katalysatoren, die die funktionellen Gruppen –  $\text{SiR}_3$  und andere – tolerieren?
- Kann man den direkten Ethenolyseweg gehen?
- Ist Produkt C über Metathese synthetisierbar?
- Ist der Zugang zu Verbindung C via Polymer und anschließendem metathetischem Abbau möglich?
- Gibt es einen einfachen Zugang zu A?

## 2.2 Katalysatoren

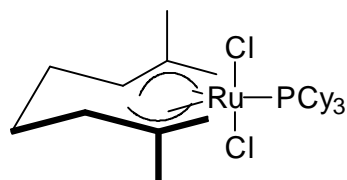
In den letzten Jahren hat sich die Situation bezüglich der Toleranz von funktionellen Gruppen gegenüber metatheseaktiven Katalysatoren dramatisch verbessert, wie auch die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 1: Selektivität von Metathesekatalysatoren<sup>5</sup>

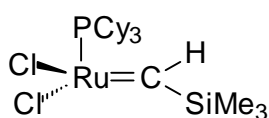
Titan	Wolfram	Molybdän	Ruthenium
Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Olefine
Carbonsäure	Carbonsäure	Carbonsäure	Alkohole, Wasser
Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde	Carbonsäure
Ketone	Ketone	Olefine	Aldehyde
Ester, Amide	Olefine	Ketone	Ketone
Olefine	Ester, Amide	Ester, Amide	Ester, Amide

Dieser Tabelle ist klar zu entnehmen, daß Rutheniumkatalysatoren für die Metathese funktionalisierter Olefine zu bevorzugen sind.

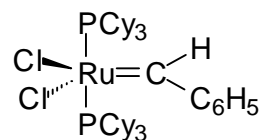
Die folgenden Katalysatoren wurden deshalb von uns in die engere Wahl gezogen und näher untersucht:



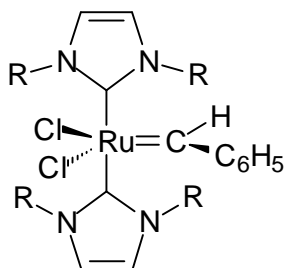
**K1**



**K2**



**K3**



R = iPr,...

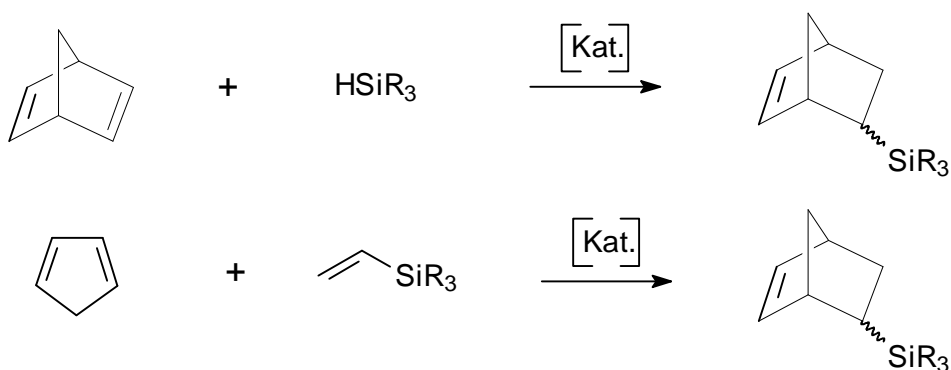
**K4**

Abbildung 6: Verwendete Katalysatorsysteme

Diese Katalysatoren sind entweder synthetisch leicht zugänglich oder wurden uns vom Herrmann-Arbeitskreis (Anorg. Chemie, TU München) zur Verfügung gestellt.

### 2.3 Edukte

Durch die Zielvorgaben der Wacker-Chemie und natürlich auch durch die Verfügbarkeit waren die Edukte vorgegeben. Die für unsere Untersuchungen interessante Stoffklasse waren substituierte Norbornene als Komponente A. Diese waren durch Hydrosilylierung von Norbornadien oder durch Diels-Alder-Reaktionen zugänglich.



SiR<sub>3</sub> = SiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub>,  
 Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 SiMePh<sub>2</sub>,  
 SiCl<sub>3</sub>,  
 SiCl<sub>2</sub>Me

Abbildung 7: Verschiedene Synthesewege zur Darstellung von Norbornenderivaten

Als Komponente B war Ethen vorgesehen. Allerdings wurden in der Startphase alle Metathesereaktionen zunächst mit 1-Octen durchgeführt, um mit einfach handhabbaren

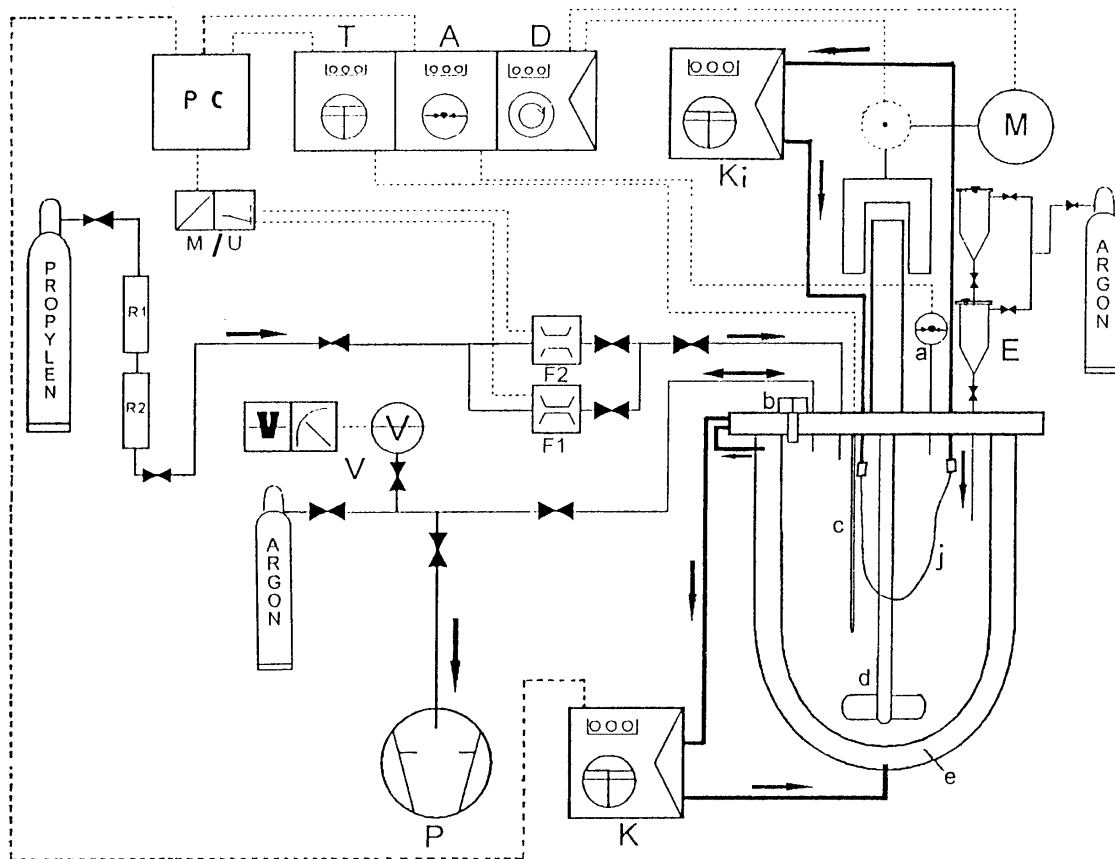
Edukten (z.B. alle Komponenten fest oder flüssig) die Reaktionsbedingungen optimieren zu können.

Angeichts der Stabilität der Katalysatoren waren keine besonderen Vorkehrungen notwendig. Die Schlenkrohrtechniken sowie das Arbeiten im Abzug waren adäquat für flüssige Olefine. Das Arbeiten mit Ethen erforderte jedoch einen Autoklaven.

## 2.4 Ethenolyse-Apparatur

Die folgende Apparatur wurde ursprünglich für die metallocenkatalysierte Polymerisation von Ethen und Propen entwickelt (A. Detig, Dissertation, TU München 1999). Das Herzstück ist der thermostatisierte Glasautoklav der Fa. Büchi. Dieser wurde mit hochgereinigtem Toluol als Lösungsmittel beschickt. Ethen wurde über 2 Reinigungssäulen (R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>) dosiert. Mit 2 unterschiedlich empfindlichen Flow-metern (F1 und F2) wird das während Reaktion verbrauchte Ethen gemessen – der Ethendruck (2 bis 3 bar) bleibt während der Reaktion konstant, so daß das nachgelieferte Ethen ein direktes Maß für die verbrauchte Menge ist.

Die Informationen über die verbrauchten Ethenmengen werden mittels PC in TOF (turn over frequencies) ausgewertet. Die Dosierung des Comonomers (A) erfolgt über die Schleuse E.



a: Druckaufnehmer	R1: Molsiebsäule	PC: Computer/Datenerfassung und -verarbeitung
b: Füllöffnung	R2: BTS-Katalysatorsäule	T: Temperaturmeßgerät
c: Thermoelement	P: Drehschieberpumpe	A: Druckanzeigergerät
d: Impellerrührer	V: Vakuummeßgerät	D: Drehzahlregler
e: Außenkühlung	F1: Durchflußmesser (0-500 mL/min)	E: Einspritzsystem (nach AK Fink/Mühlheim)
j: Innenkühlung (PFA-Schlauch)	F2: Durchflußmesser (0-5.000 mL/min)	K: Thermostat für Außenkühlung
	M/U: Meßumformer mit automatischem Umschalter für F1/2: WMR 4000	Ki: Thermostat für Innenkühlung
		M: Rührerantriebsmotor

Abbildung 8: Fließschema der Polymerisationsanlage

## 2.5 ROMP und Ethenolyse verschiedener Cycloolefine mit K1 und K2

Die Katalysatoren K1 und K2 stehen in einem engen Zusammenhang, weil K2 aus K1 gebildet wurde:

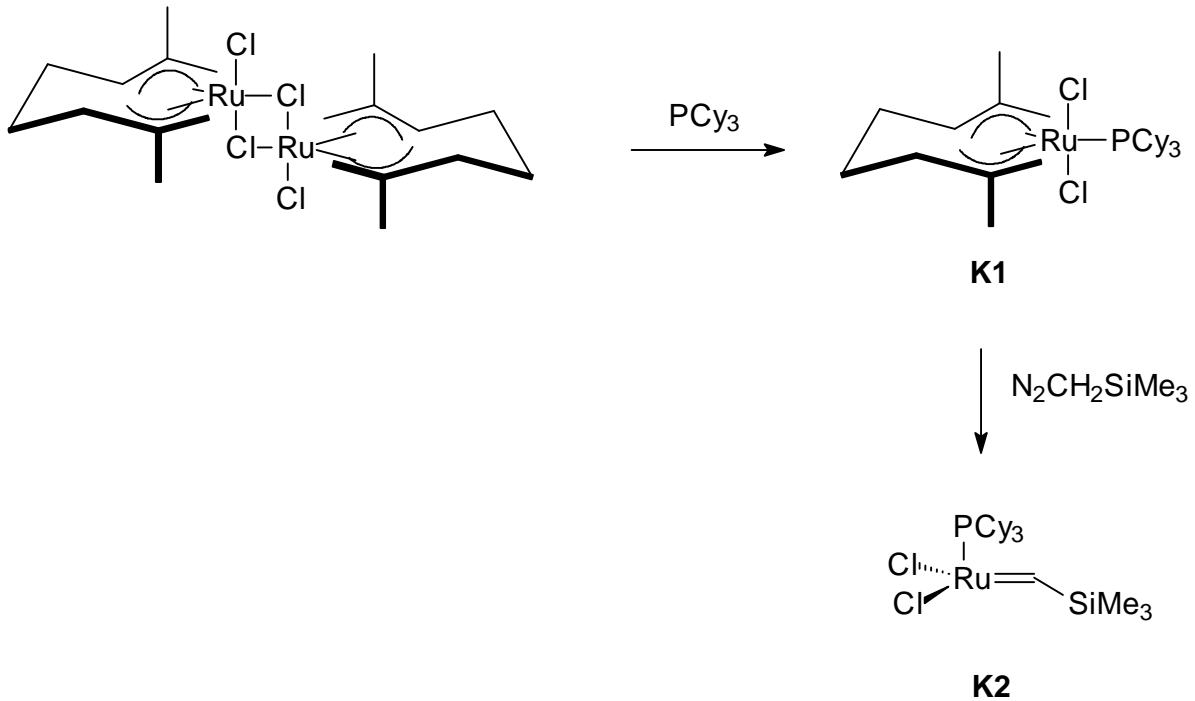


Abbildung 9: Synthese der eingesetzten Katalysatoren

Der folgenden Tabelle kann man entnehmen, daß aus K1 durch Zusatz von  $N_2CHSiMe_3$  (TMSD) in situ der aktive Metathesekatalysator K2 gebildet wurde.

Tabelle 2: Polymerisation siliciumhaltiger Cycloolefine mit Katalysatoren K1 und K2

Cycloolefin	Katalysator <sup>a</sup>	[TMSD] : [Kat.] <sup>b</sup>	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]	$\bar{M}_n^d \cdot 10^{-3}$	PDI <sup>e</sup>
I	<b>K1</b>	2	60	4	70	91	2,3
II	<b>K1</b>	-	20	7	35	-	-
	<b>K1</b>	1,5	60	2	97	140	3,4
III	<b>K1</b>	-	20	4	55	-	-
	<b>K1</b>	1,5	60	2	98	122	1,6
IV	<b>K1</b>	-	20	4	40	-	-
	<b>K1</b>	2	60	2	94	150	2,5
V	<b>K1</b>	2	20	6	-	-	-
	<b>K1</b>	2	60	3	58	8	1,8
VI	<b>K1</b>	2	20	6	30	-	-
	<b>K1</b>	2	60	2	51	21	2,0

a) [Kat.] : [Olefin] = 1 : 400;

b)  $K1 + TMSD \rightarrow K2$  (in situ);

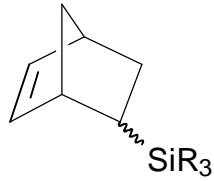
c) Gravimetrisch;

d) GPC, Kalibrierung mit Polystyrolstandards

$$\bar{M}_n / \bar{M}_w$$

e) PDI =

;  $M_w$  = Gewichtsmittel der Molmasse;  $M_n$  = Zahlenmittel der Molmasse



- SiR<sub>3</sub> = SiBu<sub>2</sub>Cl (I),  
 Si(OEt)<sub>3</sub> (II),  
 SiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub> (III),  
 (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub> (IV),  
 SiMe(NEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (V),  
 SiMe<sub>2</sub>Ph (VI)

Abbildung 10: Verwendete siliciumhaltige Cycloolefine

Durch den Katalysator K2 können die hier untersuchten funktionalisierten Olefine bei 60 °C bereits in ca. 2 h nahezu quantitativ in die korrespondierenden Polymere überführt werden. Auch die Cross-Metathese konnte nachgewiesen und quantitativ erfaßt werden.

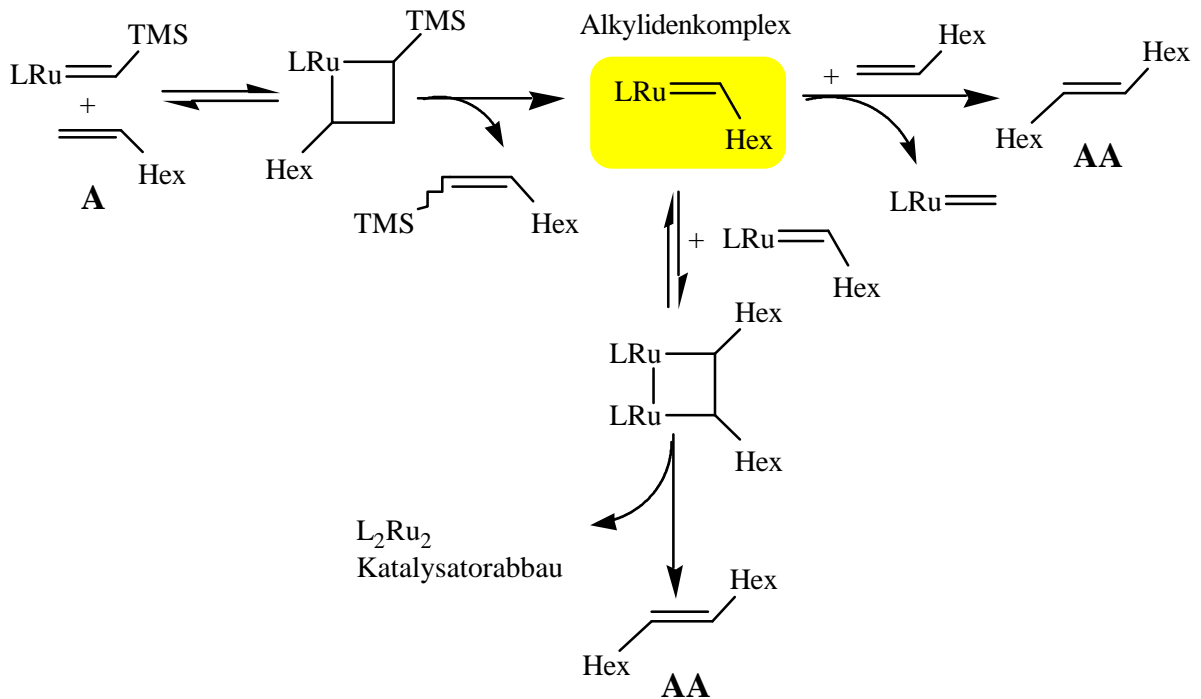


Abbildung 11. Homo-Metathese des terminalen Olefins und gleichzeitiger Katalysatorabbau

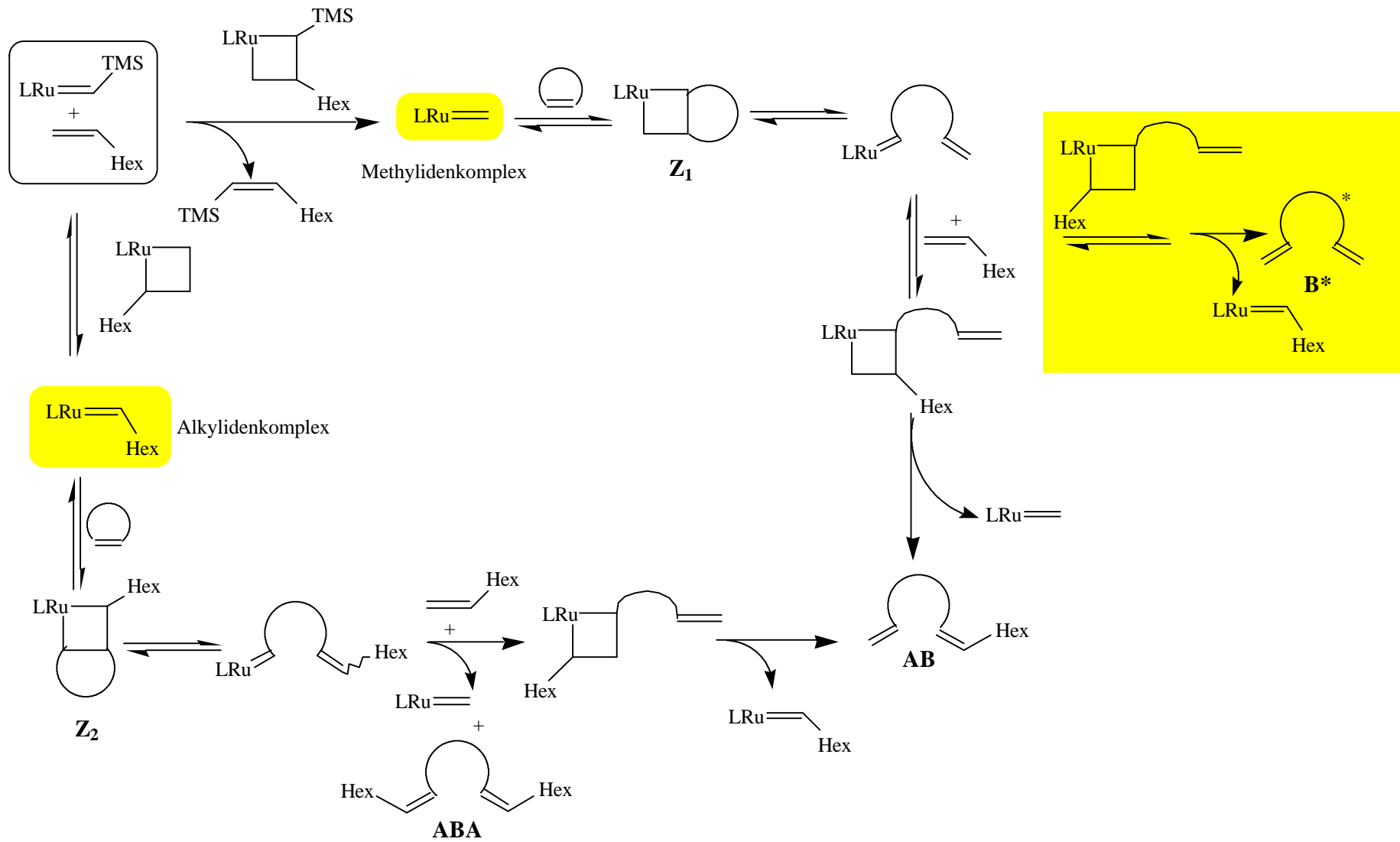


Abbildung 12: Ringöffnungsmetathese von einem Cycloolefin in Gegenwart von 1-Octen



Die Untersuchungen zeigten, daß auch mit der Homo-Metathese des 1-Octens gerechnet werden muß, wenn dieses im Überschuß eingesetzt wird. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Ergebnisse einiger Cross-Metathese-Experimente siliciumhaltiger Cycloolefine mit 1-Octen und K2 als Katalysator

Cycloolefin	[1-Octen] : [Cycloolefin]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [%]	Bemerkung
I	3,0	20	3	12	-
	6,0	20	3,5	8	-
II	2,6	20	2	50	Edukt
	3,0	20	6	43	Edukt
	2,6	60	2	18	Edukt, Oligomer
III	4,0	20	2	35	Edukt
	2,4	20	2	41	Edukt
	4,0	60	2	12	Oligomer
IV	2,4	20	3	35	Edukt
	2,4	20	8	27	Edukt, Oligomer
	2,4	60	2	3	Polymer
V	3	20	6	12	-
	5	20	10	-	-
VII	4,0	20	6	27	-
	2,6	20	4	30	-
	4,3	60	6	-	Edukt, Polymer
	4,0	60	2	-	Edukt, Polymer

[Ru] : [Cycloolefin] = 1 : 400

[TMSD] : [Ru] = 2

[Ru] : [PCy<sub>3</sub>] = 1,5

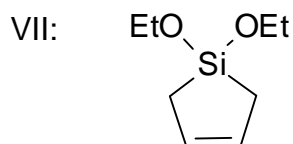


Abbildung 13: Verwendetes Cycloolefin

Sämtliche Ansätze wurden in Toluol bei einem [Cycloolefin] zu [Katalysator]-Verhältnis von 1 : 400 durchgeführt. Die Temperatur wurde zwischen 20 °C und 60 °C variiert. Bei der höheren Temperatur wurden stets größere Anteile an Polymer festgestellt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Vinylether abgebrochen.

Die Cross-Metathese von VII mit 1-Octen verlief langsam und unvollständig. Als Produkte wurden cis- und trans-Isomere nachgewiesen.

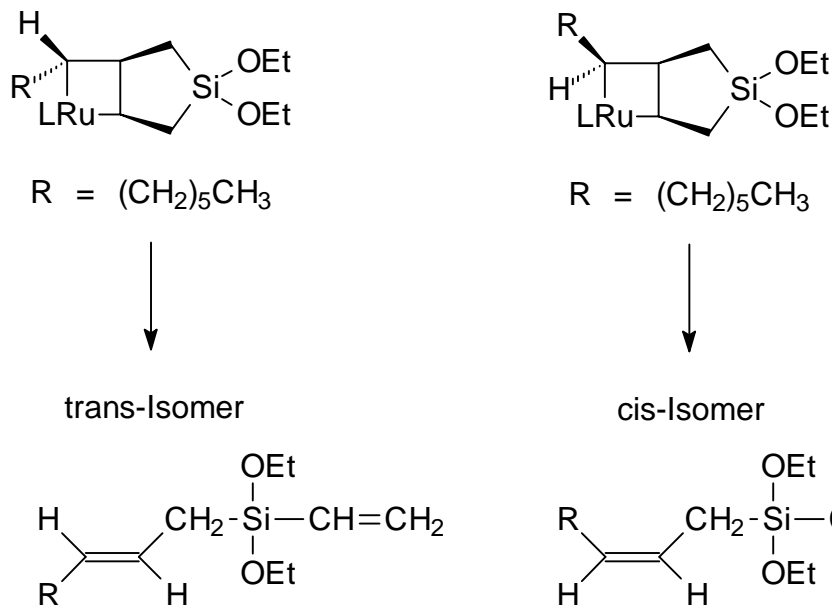


Abbildung 14: Bildung der cis, trans-Isomere über zwei unterschiedliche Metallacyclobutan-Ringe

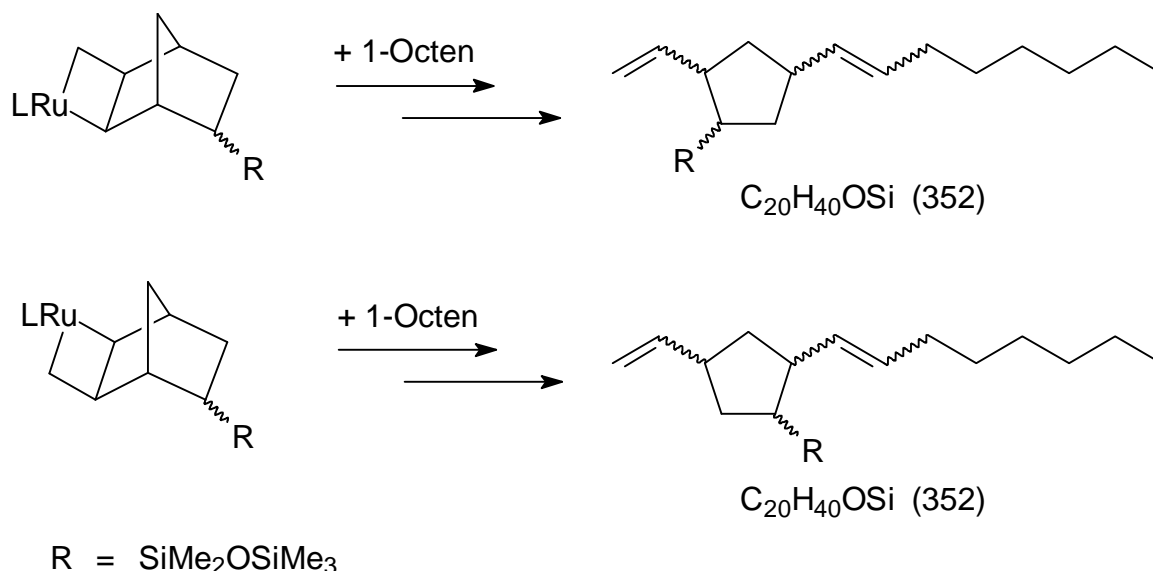


Abbildung 15: Bildung von verschiedenen Isomeren

Die Vorversuche zeigten, daß die eingesetzten Katalysatoren K1 und K2 die funktionellen Gruppen am cyclischen Olefin tolerieren. Ferner konnten sowohl die ringöffnende Metathesepolymerisation als auch die Cross-Metathese nachgewiesen werden. Allerdings wurde durch diese Untersuchungen auch deutlich, daß die Ethenolyse sowohl hinsichtlich der Katalysatorauswahl, der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration der Reaktanden, Reaktionszeit etc.) noch erheblichen Aufwand erfordern würde. Erste orientierende Untersuchungen wurden bereits durchgeführt und sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Ethenolyse siliciumhaltiger Cycloolefine mit den Katalysatoren K1 und K2 (T = 20 °C; t = 24 h)

Cycloolefin [A]	[Ru] : [A]	[Ethen] : [A]	[Ru] : [PCy <sub>3</sub> ]	[TMSD] : [Ru]	Ausbeute [%]	Bemerkung
II	1 : 600	2,5	1,5	1,5	24	Oligomere > C**
	1 : 600	2,5	3,0	1,5	20	Oligomere > C**
	1 : 700	4,0	1,5	1,5	25	-
	1 : 950	10	2,0	1,5	32	-
	1 : 950	10	2,0	-	20	-
III	1 : 400	3,0	1,5	1,5	6	Oligomere > C**
	1 : 400	14	3,0	1,5	48	Oligomere < C**
	1 : 200	2,5	1,5	1,5	5	Oligomere > C**
	1 : 200	10	3,0	2,0	18	-
	1 : 200	16	3,0	2,0	20	-
	1 : 400*	16	6,0	3,0	10	-
	1 : 600*	7	1,5	1,5	24	-
	1 : 600*	10	1,5	1,5	20	-
	1 : 700*	10	3,0	2,0	31	-
IV	1 : 350	9	3,0	2,0	43	Oligomere
	1 : 600	24	4,0	-	19	-

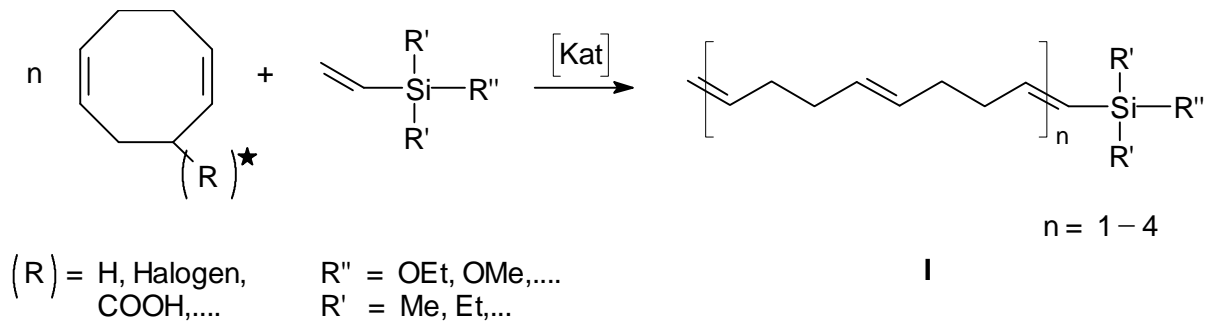
\* In diesen Fällen wurden Ethen und Katalysator vorgelegt und die Metathese durch Zugabe von Cycloolefin gestartet.

\*\* C steht für Produkt C

Die in dieser Serie erzielten Ausbeuten sind noch nicht zufriedenstellend. Allerdings sind diese Experimente bei 20 °C durchgeführt worden. Der Ethendruck wurde auf 2 bar eingestellt. Parameter, mit denen man die Ausbeute des Produkts C beeinflussen kann, sind die Ethen-Konzentration, die Temperatur, die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten und nicht zuletzt durch die Variation des Katalysatorsystems. Mit den Katalysatoren K3 und K4 wurden bereits erste vielversprechende Versuche durchgeführt.

### 3 Zukünftige Arbeiten

Zunächst soll mittels ringöffnender Metathese von Cycloolefinen mit verschiedenen doppelbindungshaltigen Edukten begonnen werden, wie dem Schema in Abbildung 8 entnommen werden kann. Zusätzlich zu den Siliciumverbindungen ist später geplant auch andere heteroatomhaltige Verbindungen einzusetzen. Als Reste R' und R'' werden zunächst Ethoxy-, Methoxy- und Alkylreste gewählt. Die gleichen Gruppen sollen in den nachfolgenden Reaktionen ebenfalls eingesetzt werden, um so den Einfluß der Reste am Silicium bzw. am Heteroatom auf die verschiedenen Syntheserouten zu untersuchen. Mit Hilfe der Variation des Cycloolefins sind außerdem verschiedene Endprodukte zugänglich. Anstelle von 1,5-Dicyclooctenen sollen Cycloocten, Cyclohepten, Cyclobuten, Norbornen und deren Derivate Verwendung finden.



★ = Position ist variabel

Abbildung 16: Mögliche Telomersynthese

Ausgehend von systematischen Druck- und Temperaturvariationen ist geplant, deren Einfluß auf die Produkte zu untersuchen sowie gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit zu optimieren und so die Ausbeute an der jeweils gewünschten Verbindung zu verbessern. Von Interesse ist außerdem der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Reaktion.

Das Produkt I (Abbildung 16) kann auch als Makromonomer aufgefaßt werden, das über die endständige Vinylfunktion mit Ethylen oder Propylen mittels Ziegler-Natta-Katalysatoren copolymerisiert werden könnte, auf diese Weise wären neuartige Pfropfstrukturen zugänglich.

Ein weiterer Teilbereich soll sich vorwiegend mit siliciumhaltigen Derivaten des Norbornens beschäftigen. Diese Norbornenderivate können mittels ROMP unter Verwendung von  $\alpha$ -Olefinen umgesetzt werden (Abbildung 17).

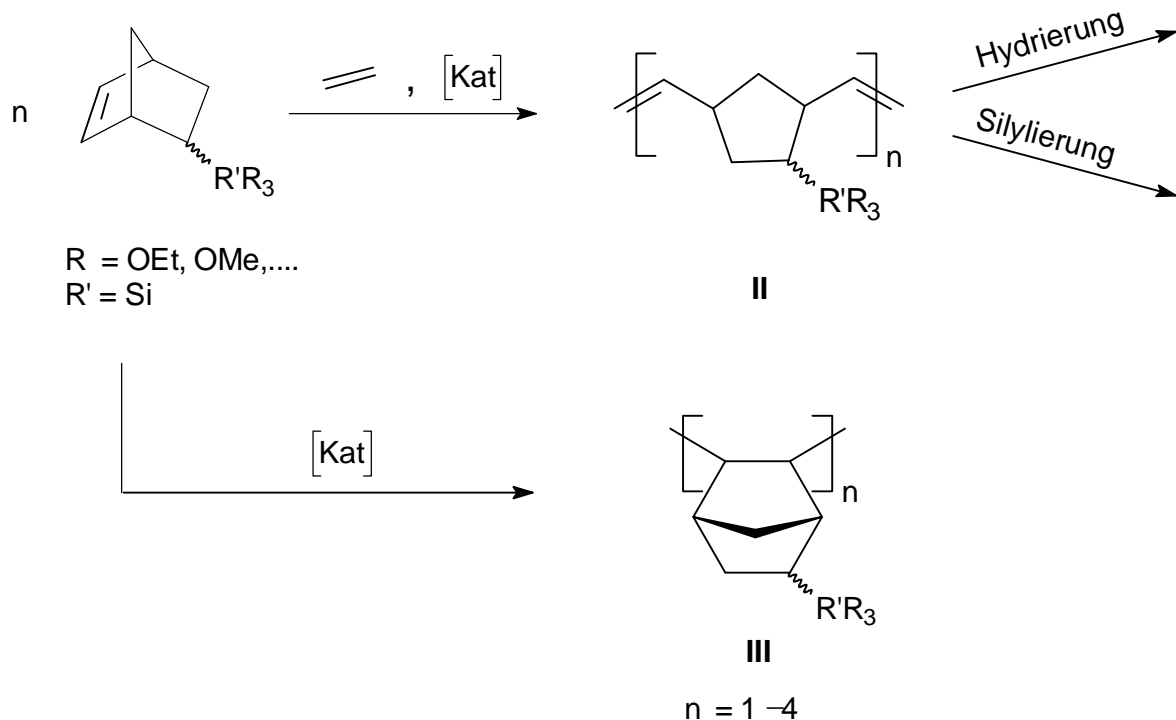


Abbildung 17: ROMP von Norbornenderivaten

Nach erfolgter Reinigung können die resultierenden Produkte II hydriert, silyliert (Abbildung 17) und polymerisiert (Abbildung 18) werden. Durch Variation des Katalysators

lysators sind Endprodukte vom Typ III (Abbildung 17) zugänglich. Für beide Reaktionsarten ist beabsichtigt die Einflüsse von Temperatur, Druck und Lösungsmittel ergänzend zu analysieren.

Alternativ zu Ethylen sollen auch Propylen oder Isobutylen als Reaktionspartner eingesetzt werden (Abbildung 18) und die entstandenen Produkte (IV) dann nach erfolgter Reinigung polymerisiert werden.

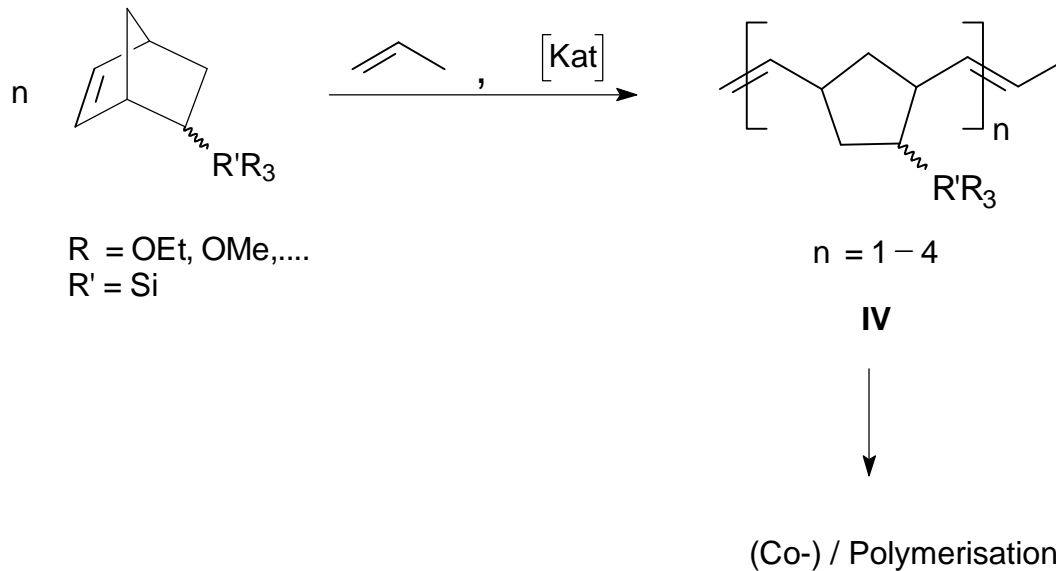


Abbildung 18: Co- bzw. Polymerisation von derivatisierten Norbornenen

Die Metathese von siliciumsubstituierten Diinen führt zu weiteren siliciumhaltigen Polymeren (Abbildung 19). Diese Polymere tragen die gleichen Seitengruppen wie die Produkte zuvor, so daß Polymere mit vergleichbaren Endgruppen erhalten werden.

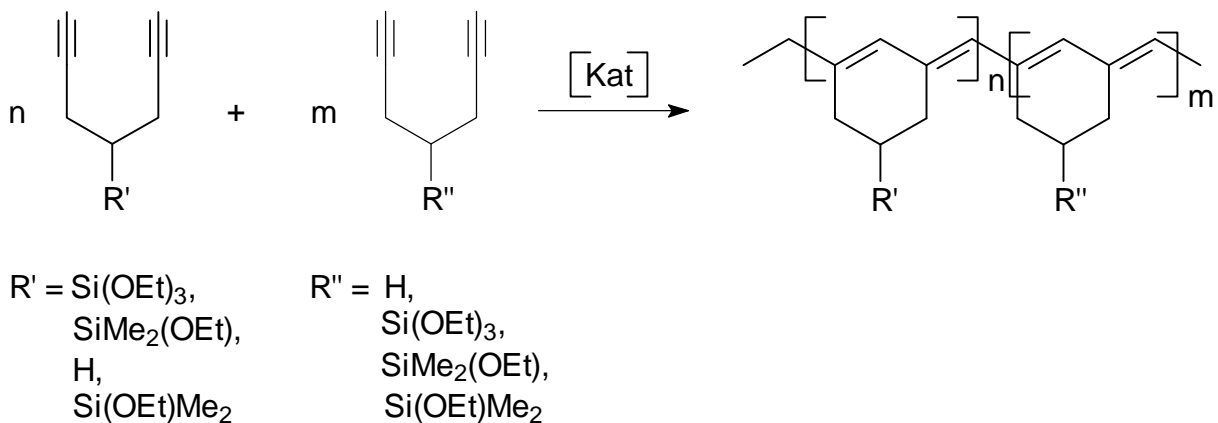
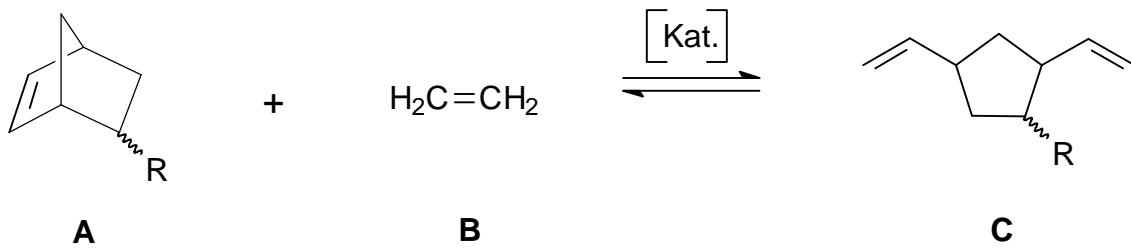


Abbildung 19: Polymerisation von siliciumhaltigen Diinen

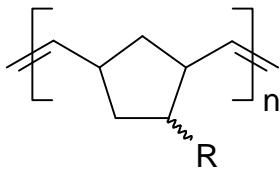
Der Einfluß des Restes am Silicium auf diese Reaktionen soll ebenfalls untersucht werden. Wiederum führt die Untersuchung verschiedener Parameter wie Temperatur, Druck und Lösungsmittel, zu den günstigsten Bedingungen für die Metathese.

Ein weiteres Ziel ist das Vorhaben eine quantitative Überführung des Eduktes A und B in das Produkt C.



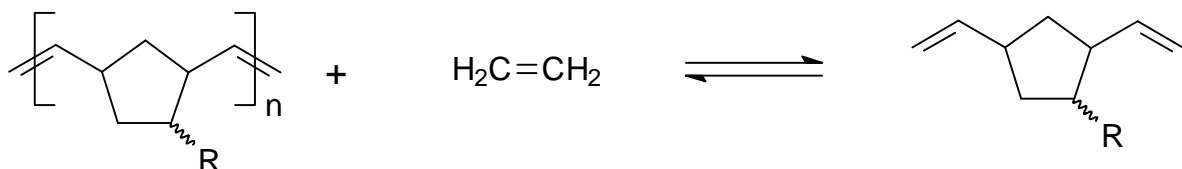
Dabei setzen wir vor allem auf die Reaktionsführung, den Katalysator und den Ethen- bzw. später auch den Propendruck.

Ein weiteres umfassendes Vorhaben ist die Darstellung neuartiger Polymere der Struktur:



deren Eigenschaften noch nahezu unerschlossen sind. Ferner werden wir diese Polymere modifizieren, z.B. durch Hydrosilylierung, partielle Hydrierung (siehe Abbildung 17) und durch Vernetzung.

Ein weiteres Anliegen dieses Projektes, ist die Möglichkeit Verbindung C durch vollständigen Abbau des Polymers zu erhalten.



## Anmerkungen und verwendete Literatur:

Die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten wurden bereits mehrfach in Vorträgen vorgestellt.

### Vorträge:

- München, Silicontage 7.4.98
- Mainz, Institut für Org. Chemie, 12.11.98
- Freiburg, Makromolekulares Kolloquium 24.2.99
- ACS-Meeting in Anaheim 22.3.99

### Geplante Vorträge:

- IPF Dresden, 22.5.99
- GDCh, Universität Halle 15.11.99
- GDCh, Berlin 17.8.99

### Publikationen, Dissertationen:

Oskar Nuyken, Kamelia Karlou-Eyrisch, Christian Herzig, Bernward Deubzer, Johann Weis: Silikonband III, im Druck

Publikation bei J. Polym. Sci., in Vorbereitung

Kamelia Karlou-Eyrisch, Dr. Arbeit beendet 1998

Bettina K. M. Müller, Dr. Arbeit begonnen Ende 1998

### Patente:

Eur. Patent: 98124460.1-2110, 16.2.99, Wacker-Chemie

US Patent Anmeldung 5.3.99

### Literaturstellen:

- 1 A. W. Anderson, N. G. Merckling, U.S. Pat. 2721189 (1955), DuPont;  
A. W. Anderson, N. G. Merckling, *Chem. Abstr.* **50**, 3008i (1955)
- 2 H. C. Eleuterio, *J. Mol. Catal.* **65**, 55 (1991), Ger. 1,072,811 (1960), DuPont  
H. C. Eleuterio, *Chem. Abstr.* **55** (1961)
- 3 N. Calderon, *Acc. Chem. Res.* **5**, 127 (1972)
- 4 M. Biermann, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), G. Thieme Verlag  
Stuttgart, Bd. **E20**, 927 (1987)
- 5 R. H. Grubbs, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A31**, 1829 (1994)