

Untersuchungen von Polymerisations- und Metathesereaktionen, X. Mitt. [1]

Polymerisation, Trimerisation und Metathese von Allenen und Heteroallenem mit reduziertem Phillips-Katalysator

Studies of Polymerisation and Metathesis Reactions, Part X [1]

Polymerisation, Trimerisation and Metathesis of Allenes and Heteroallenes with Reduced Phillips Catalyst

Karin Weiss* und Kurt Hoffmann

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

Herrn Professor Dr. Hans-Ludwig Krauss zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **42b**, 769–773 (1987); eingegangen am 21. Januar 1987

Reduced Phillips Catalyst, Polymerization of Allenes, Trimerisation of Isocyanates, Metathesis of Carbodiimides

The reduced Phillips Catalyst – a surface chromium(II) on silica – catalyses the polymerisation of the allene 1,2-butadiene to yield predominantly 1,2-polybutadiene, yields trimerisation products with isocyanates, and gives metathesis of 2 differently substituted carbodiimides.

Einleitung

Der reduzierte Phillips-Katalysator – eine Oberflächen-Chrom(II)-Verbindung auf Kieselgel (in der Folge als Cr(II)/SiO₂ bezeichnet) – wird heute allgemein als aktive Spezies der Polymerisation von Ethylen nach dem Phillips-Verfahren und der Polymerisation von 1-Alkenen betrachtet [2]. Seine Reaktivität ist aber nicht nur auf Polymerisationsreaktionen beschränkt:

- Alkine werden zu Benzolderivaten trimerisiert [3].
- Mit Diazoverbindungen als Carbenligand-Quellen gibt Cr(II)/SiO₂ typische Carben- und Carbinkomplex-Reaktionen wie sie von Carben- oder Carbinkomplexen des Fischer- oder Schrock-Typs bekannt sind; wie die Dimerisierung oder Trimerisierung des Carbenliganden, die Reaktion mit Alkenen zu Cyclopropanen, oder die Wittig-analoge Reaktion mit Ketonen zu Alkenen, eine Carbonyl-olefinierung [4].
- Die gemeinsame Umsetzung von Isonitrilen und Aminen liefert über eine Diaminocarbenkomplex-Verbindung Amidine [5].

Allene und die Heteroallene, Isocyanate und Carbodiimide, geben mit Wolfram-Carbenkomplexen vom Fischer- oder Carbinkomplexen vom Schrock-Typ Metathesereaktionen.

Allene besitzen ein kumuliertes C=C-Doppelbindungssystem mit 2 sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen und einem sp-hybridisierten Kohlenstoffatom. Dadurch haben sie sowohl olefinischen wie acetylenischen Charakter. Dies zeigt sich in einer Vielfalt von Additions- und Polymerisationsreaktionen [6]. Die Metathese von Allenen gelang erstmals mit dem Wolfram-Carbenkomplex vom Fischer-Typ (CO)₅W=C(C₆H₅)₂ [7]. Polymerisationen von Allenen wurden bisher meist mit Katalysatoren vom Ziegler-Typ, die Vanadium [8], Nickel oder Cobalt [9] enthielten, durchgeführt. Die entstehenden Polymeren hatten aber keine einheitliche Struktur. Dagegen wurden ausschließlich 1,2-Polyallene erhalten, wenn Bis(1,5-cyclooctadien)nickel- und Bis(μ -allyl)-nickel-Komplexe eingesetzt wurden [10, 11].

Isocyanate sind metastabile Verbindungen, deren Reaktionen häufig eine hohe Aktivierungsenergie benötigen. Erst der Einsatz von Katalysatoren führt zu brauchbaren Ergebnissen. Neben den technisch interessanten Additionsreaktionen, die Urethanderivate liefern, sind 2+2-, 2+4- und 2+2+2-Cycloadditionsreaktionen von Bedeutung [12].

Die Metathese von Isocyanaten zu Carbodiimiden und CO₂ wird durch Metallcarbonyle [13] und durch Ti- und Zr-Alkoxide [14] katalysiert. Der Schrock-sche Carbinkomplex Cl₃(dme)WCCMe₃ reagiert mit Isocyanaten unter Metathese der W $\equiv$ C-Dreifachbindung mit der C=N-Doppelbindung [15].

Ebenso wie Isocyanate geben Carbodiimide zahlreiche Additionsreaktionen mit Nucleophilen und

* Sonderdruckanforderungen an Karin Weiss.

Elektrophilen an der C=N-Bindung [6, 16]. Die Metathese von Carbodiimiden gelang erstmals mit Wolfram(0)-Carbenkomplexen vom Fischer-Typ [17] und mit Wolfram(0)-isonitrilkomplexen. Auch Wolfram(VI)-imidokomplexe katalysieren die Metathese von Carbodiimiden [1]. Die katalytische Metathese mit diesen Wolframkomplexen erfolgt durch Austausch von Isonitril- oder Imidoliganden.

Ergebnisse und Diskussion

1. Polymerisation des Allens 1,2-Butadien mit Cr(II)/SiO₂

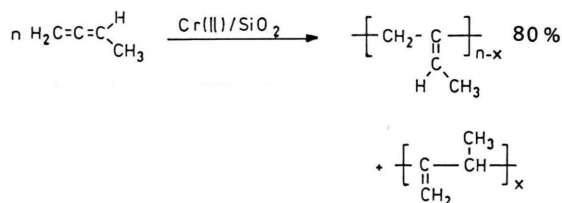
Die Reaktion von 1,2-Butadien lieferte mit katalytischen Mengen Cr(II)/SiO₂ mit 60-proz. Ausbeute Polybutadien. Metatheseprodukte des Allens wurden nicht gefunden. ¹H-NMR-Untersuchungen des Polybutadiens ergaben 2 unterschiedliche Polymere:

80% 1,2-Polybutadien

[δ (ppm); 1,5 d (CH₃), 2,56 s (CH₂), 5,36 q (CH)];

20% 2,3-Polybutadien

[δ (ppm); 1,15 d (CH₃), 2,2 q (CH), 4,84 s (CH₂)].

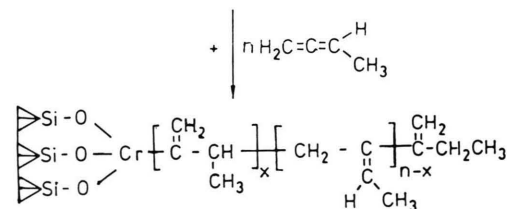
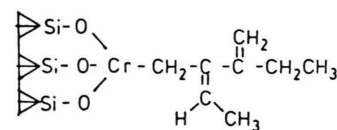
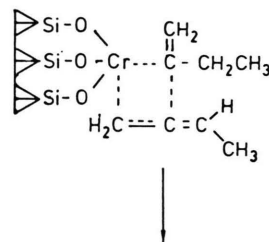
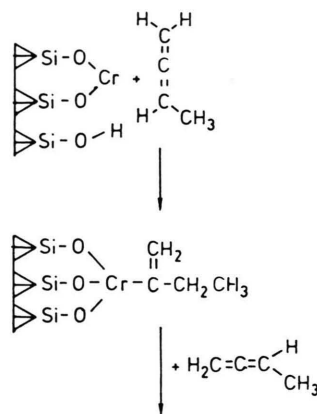


Die Molmassenverteilung (GPC geeicht mit Polystyrol) ergab eine mittlere Molmasse von ca. 4200. Diese relativ niedrige Molmasse kann verschiedene Ursachen haben. Da das entstandene Polymere in den Seitenketten noch olefinische Bindungen enthält, können diese mit monomeren Allenen um Koordinationsplätze am Chrom konkurrieren. Andererseits können sterische Effekte der olefinischen Seitenketten einen hohen Polymerisationsgrad verhindern.

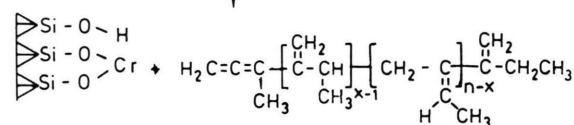
Der Anteil an 1,2-Polybutadien ist relativ hoch, trotzdem ist die Mikrostruktur des Polymeren, ähnlich wie bei den mit Ziegler-Katalysatoren hergestellten Polyallenen, nicht einheitlich.

Der olefinische Charakter des Allens bewirkt offensichtlich, daß Allene durch Cr(II)/SiO₂ nach einem analogen Mechanismus wie Alkene polymerisiert werden. Dieser könnte dem der Ziegler-Natta-

Alken-Polymerisation gleichen. Die Rolle des Co-katalysators der bei der Ziegler-Natta-Katalyse Alkyliganden bildet, in deren Metall-C-Bindung Alkene inserieren, wird bei Cr(II)/SiO₂ vom Kieselgel-träger übernommen. Ein Alkyligand kann sich hier durch die Protonierung des Allens (oder Alkens) mittels eines sterisch geeigneten SiOH-Protons bilden.



KETTEN-ABBRUCH

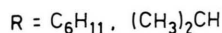
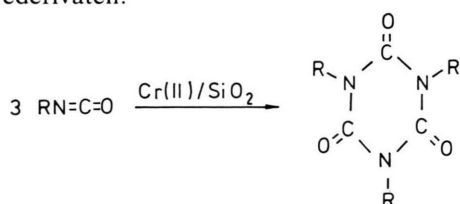


Insgesamt erfolgt durch diese Addition des Allens (oder Alkens) eine Oxydation des Cr(II)/SiO₂ zu einer Cr(IV)/SiO₂-Verbindung. In die Cr–C_{Alkyl}-Ein-fachbindung können nun weitere Allene (oder 1-Alkene) nach einem Ziegler-Natta-Mechanismus inser-tieren.

Eine reduktive Eliminierung des Alkyl-liganden, die durch eine β-H-Abspaltung ausgelöst wird, kann wieder zurück zum Ausgangs-Cr(II)/SiO₂ führen.

2. Trimerisation von Isocyanaten mit Cr(II)/SiO₂

Die Isocyanate C₆H₁₁NCO und (CH₃)₂CHNCO reagierten mit Cr(II)/SiO₂ im Molverhältnis 4:1 in guten Ausbeuten zu N-alkylsubstituierten Cyanur-säurederivaten.



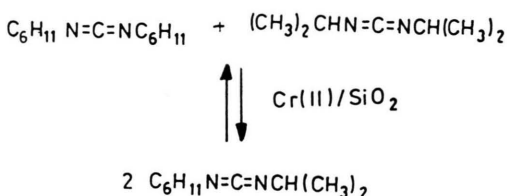
Dimere oder tetramere Reaktionsprodukte wur-den nicht nachgewiesen. Auch Metatheseprodukte – Carbodiimide und CO₂ – konnten nicht nachge-wiesen werden.

Die Trimerisierung zu den thermodynamisch sta-bilen Cyanursäurederivaten wird offensichtlich durch eine primäre Koordination eines Isocyanates am Cr(II)/SiO₂ initiiert. Dadurch wird das Carbonyl-Kohlenstoffatom noch stärker positiviert und eine di-polare 2+2+2-Cycloaddition mit zwei weiteren Iso-cyanaten führt zu den Cyanursäurederivaten. Eine katalytische Reaktion wurde nicht beobachtet. Bei Raumtemperatur bleiben die Reaktionsprodukte of-fensichtlich am Cr(II)/SiO₂ koordiniert und werden erst durch das Extraktionsmittel Ether abgelöst.

Die Reaktionsprodukte wurden durch IR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie massenspektrome-trisch untersucht.

3. Metathese von Dicyclohexylcarbodiimid und Diisopropylcarbodiimid mit Cr(II)/SiO₂

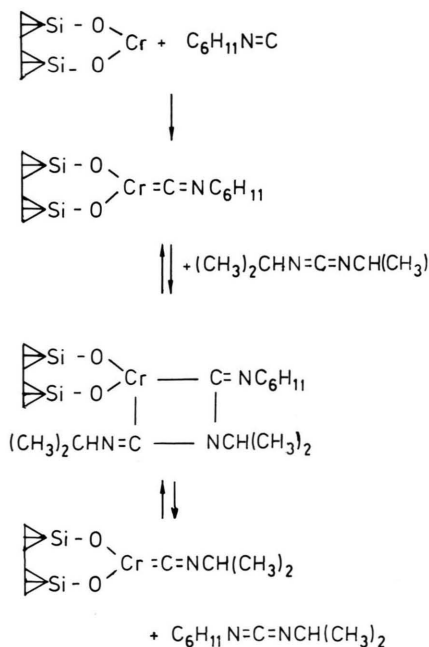
Katalytische Mengen von Cr(II)/SiO₂ reagierten sus-pendiert in Pentan oder Heptan mit einem Ge-misch aus Dicyclohexylcarbodiimid und Diisopropyl-carbodiimid bereits bei Raumtemperatur unter Metathese zu Cyclohexyl-isopropyl-carbodiimid.



Während bei 20 °C das Metathese-gleichgewicht erst nach 15 h erreicht wurde, stellte es sich in siedendem Heptan (98 °C) bereits nach 90 min ein. Der Nachweis und Strukturbeweis der Metathese-produkte gelang besonders rasch durch GC-MS- und GC-FT-IR-Ana-lyse. Erstere lieferte ein Massenspektrum des Meta-theseproduktes mit der Molmasse 166 und letztere ein IR-Spektrum mit der für Carbodiimide charakteri-stischen sehr intensiven N=C=N-Schwingung bei 2129 cm⁻¹. Ferner kann aus der Lage und Intensität der νCH_x- und δCH_x-Absorptionen der Cyclohexyl- und Isopropylsubstituent durch Vergleich mit den Ausgangscarbodiimiden erkannt werden (Abb. 1).

Die Katalyse des Cr(II)/SiO₂ kann wie die Meta-these von Carbodiimiden mit Carbenkomplexen vom Fischer-Typ über einen Austausch von Isonitrilligan-den ablaufen [17], zumal Cr(II)/SiO₂ leicht Isonitril-komplexe bildet [18]. Imidokomplexe von Cr(II)/SiO₂ sind dagegen unbekannt.

Zur Untersuchung des Reaktionsablaufes der Car-bodiimid-Metathese wurde ein Cr(II)/SiO₂-Cyclo-



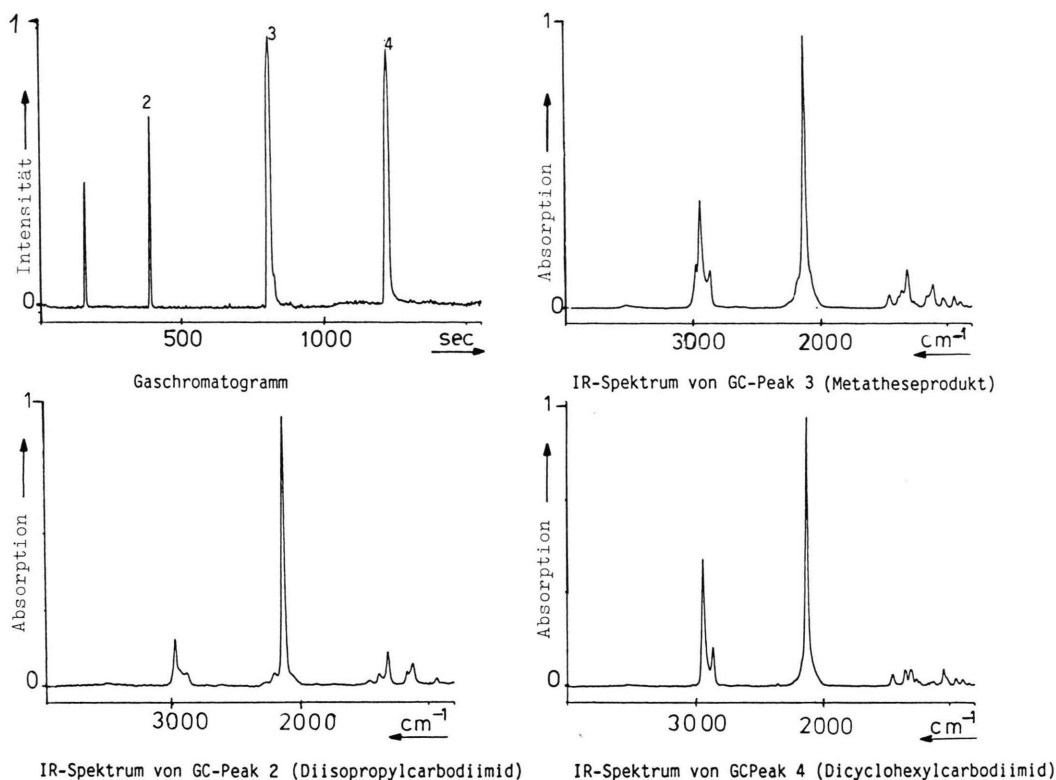


Abb. 1. GC-FTIR-Spektren der Metathese von Dicyclohexylcarbodiimid und Diisopropylcarbodiimid mit Cr(II)/SiO₂.

hexylisonitril-Komplex mit überschüssigem Diisopropylcarbodiimid umgesetzt. Die GC-MS-Analyse der Reaktionsprodukte zeigte das erwartete, durch Metathese des Isonitrilkomplexes mit Diisopropylcarbodiimid entstandene Cyclohexyl-isopropyl-carbodiimid.

Die katalytische Metathesereaktion von Carbodiimiden mit Cr(II)/SiO₂ ist eines der wenigen Beispiele für die katalytische Aktivität von Chromverbindungen in Metathesereaktionen. Bekannt ist noch die ringöffnende Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran mit Carbenkomplexen vom Fischer-Typ [19].

Im Gegensatz zur Carbodiimid-Metathese zeigt Cr(II)/SiO₂ mit Allenen und Isocyanaten keine Metatheseaktivität. Hier dominiert die Polymerisationsaktivität von Cr(II)/SiO₂.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die Darstellung von Cr(II)/SiO₂ erfolgte nach Literaturvorschrift [20].

¹H- und ¹³C-NMR: Jeol FX-90 Q. GC-MS: Varian MAT 312 gekoppelt mit Varian GC 3700 und Varian

SS 200 Datensystem. GC-FTIR: Digilab 15/80 gekoppelt mit GC HP 5880.

1. Umsetzungen von 1,2-Butadien

1.1 mit Cr(II)/SiO₂

Eine Suspension von 4,6 g (0,8 mmol Cr(II)) Cr(II)/SiO₂ (aktiviert bei 800 °C, reduziert mit CO bei 350 °C = Typ 800/350; Cr(II) = 0,93%, CrΣ = 1,07%, Oxydationszahl 2,13) wurde auf –70 °C abgekühlt und 2 g (37 mmol) 1,2-Butadien einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf R.T. erwärmt und nach 12 h das entstandene Polymer mit einem Gemisch aus Ether/Pentan von der Oberflächenverbindung extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb das Polybutadien als glasartiger Feststoff zurück, der aus Pentan/Methanol umgefällt wurde. Ausbeute an farblosem Polymer: 1,2 g (60% bez. auf 1,2-Butadien); Schmp.: 120 °C; IR: ν_{C=C} 1635 cm⁻¹;

1.2 mit Kieselgel (Merck 7733)

Ein Kieselgel (800/350, d.h. ein Kieselgel, das mit Ausnahme der CrO₃-Dotierung alle Operationen der

Cr(II)/SiO₂-Darstellung durchlaufen hat) ergab mit 1,2-Butadien keine Polymerisationsprodukte.

2. Trimerisierung von Isocyanaten mit Cr(II)/SiO₂

2.1 Cyclohexylisocyanat

22 g (3,8 mmol Cr(II)) Cr(II)/SiO₂ wurden in 100 ml Pentan suspendiert und bei 20 °C mit 1,93 ml (15,2 mmol) C₆H₁₁NCO versetzt. Dabei erfolgt ein Farbumschlag des Katalysators von grün nach lila. Nach 24 h wird das Reaktionsprodukt mit Ether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Ethers bleibt N-Tricyclohexylcyanursäure als farblores Pulver zurück. Ausbeute 930 mg (49% bez. auf Cr(II)); Schmp.: 140 °C; Molmasse 376 (MS); IR: 1683 cm⁻¹ (CO); ¹³C-NMR: (CDCl₃, δ ppm) 148,4 (CO); 55,6; 28,6; 24,8; 29,9 (C₆H₁₁).

2.2 Isopropylisocyanat

Zu einer Aufschlammung von 21 g (3,7 mmol Cr(II)) Cr(II)/SiO₂ in 100 ml Pentan wurden bei 20 °C 1,45 ml (14,8 mmol) (CH₃)₂CHNCO gegeben und nach 24 h wie 2.1 aufgearbeitet. Ausbeute: 850 mg farblores Pulver 90% bez. auf Cr(II); IR: ν(CO) 1681 cm⁻¹; ¹³C-NMR: (CDCl₃, δ ppm) 148,3 (CO); 47,3 (CH); 19,2 (CH₃); Schmp.: 101 °C.

2.3 Kieselgel

Kieselgel Merck 7733 (800/350) ergab in Pentansuspension mit Isopropylisocyanat keine Trimerisationsprodukte.

3. Metathese von Carbodiimiden

3.1 Metathese von Dicyclohexylcarbodiimid und Diisopropylcarbodiimid mit Cr(II)/SiO₂ zu Cyclohexyl-isopropyl-carbodiimid

8,6 g (1,4 mmol Cr(II)) Cr(II)/SiO₂ wurden in 60 ml Pentan suspendiert und bei 20 °C mit einer Mischung aus 2 g (9,7 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 2 g (15,5 mmol) Diisopropylcarbodiimid versetzt. Nach 15 h wurden die Reaktionsprodukte mit Ether/Pentan eluiert und durch GC und GC/MS untersucht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels betrug die Ausbeute an Carbodiimiden 3,25 g mit 51% Metatheseprodukt.

3.2 Umsetzung von Carbodiimiden mit Kieselgel

Kieselgel Merck (800/350) ergab in Pentansuspension mit einem Gemisch aus Dicyclohexylcarbodiimid und Diisopropylcarbodiimid kein Metatheseprodukt.

3.3 Reaktion eines Cr(II)/SiO₂-Cyclohexylisonitrilkomplexes mit Isopropylcarbodiimid

9,3 g (1,6 mmol Cr(II)) Cr(II)/SiO₂ wurden in 100 ml Pentan aufgeschlammmt und bei 0 °C mit 0,4 ml (3,2 mmol) Cyclohexylisocyanid versetzt. Nach 30 min bei 20 °C wurden 2,5 ml (16 mmol) Diisopropylcarbodiimid zugegeben. Nach 24 h wurden die Reaktionsprodukte mit Ether extrahiert und durch GC-MS untersucht.

Wir danken Frl. P. Kindl für die Mithilfe bei präparativen Arbeiten, Herrn D. Will für die Aufnahme von GC-FTIR-Spektren und Herrn M. Gläßner für die Aufnahme der GC-MS-Spektren.

- [1] 9. Mitt.: I. Meisel, G. Hertel und K. Weiss, J. Mol. Cat. **36**, 159 (1986).
- [2] K. Weiss und H. L. Krauss, J. Cat. **88**, 424 (1984).
- [3] H. L. Krauss und H. Stach, Z. Anorg. Allg. Chem. **356**, 280 (1969).
- [4] K. Weiss und K. Hoffmann, J. Mol. Cat. **28**, 99 (1985).
- [5] K. Weiss, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] S. Patai, The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, John Wiley, New York (1980).
- [7] K. Hoffmann, Dissertation, Universität Bayreuth (1986).
- [8] W. B. Baker, J. Polym. Sci. **A1**, 655 (1963).
- [9] H. Greenfield, J. Wender und J. H. Wotiz, J. Org. Chem. **21**, 875 (1956).
- [10] G. Wilke, Angew. Chem. **72**, 581 (1960).
- [11] G. Wilke und B. Bogdanovic, Angew. Chem. **73**, 756 (1961).
- [12] R. Noack und K. Schwetlick, Z. Chem. **26**, 117 (1986).
- [13] H. Ulrich, B. Tucker und A. Sayigh, Tetrahedron Lett. **1967**, 1731.
- [14] US Patent No 3,426,025, C. A. **70**, P 69007 v (1969).
- [15] A. Williams und J. T. Ibrahim, Chem. Rev. **81**, 589 (1981).
- [16] K. Weiss, U. Schubert und R. R. Schrock, Organomet. **5**, 397 (1986).
- [17] K. Weiss und P. Kindl, Angew. Chem. **96**, 616 (1984).
- [18] P. Blümel, Dissertation, Freie Universität Berlin (1979).
- [19] Tran Thu Cuc, Dissertation, Universität Bayreuth (1983).
- [20] H. L. Krauss, B. Rebensdorf und U. Westphal, Z. Anorg. Allg. Chem. **414**, 97 (1975).