

Preliminary communication

Metathese von 1,6-Cyclodecadien mit wolframhaltigen homogenen Katalysatoren

FRIEDRICH-WILHELM KÜPPER und ROLAND STRECK

Forschungslaboratorium der Chemische Werke Hüls A.G., 4370 Marl (Deutschland)

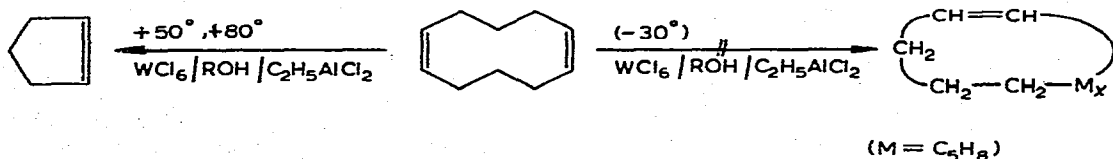
(Eingegangen den 22. Mai 1973)

Über die durch den Aufbau der Metathesekatalysatoren bedingten, an die umzusetzenden Olefine zu stellenden sterischen Anforderungen wurden bisher kaum Untersuchungen angestellt¹. Durch die Umsetzung von Cyclopenten an wolframhaltigen Ziegler-Katalysatoren entstehen bei Temperaturen zwischen -30° und 0°C Polypentenamere, die als Kautschukrohstoff Bedeutung gewinnen könnten²⁻⁴. Nach dem von Scott u.a.^{5,6} vorgeschlagenen Mechanismus der Metathesereaktion sollte bei der Polypentenamerbildung im ersten Reaktionsschritt ein 1,6-Cyclodecadien entstehen. Versuche, dieses Cycloolefin unter den Bedingungen der Cyclopentenpolymerisation in Polypentenamere zu überführen, blieben ohne Erfolg, sondern führten nur zu weitgehend gesättigten Polymeren, die offenbar durch kationisch induzierte transannulare Polymerisation entstanden waren⁷. Eigenartigerweise liessen sich auch beim Abbau von Polypentenameren sämtliche erwarteten oligomeren C_5 -Einheiten ausser einem C_{10} -System nachweisen⁸.

Die Ursache für diese Befunde dürfte in der bei Raumtemperatur⁹ und in den meisten seiner Metall- π -Komplexe^{10,11} vorliegenden Konformation des 1,6-Cyclodecadien zu suchen sein. Eine Koordination zweier Moleküle dieses Cycloolefins am gleichen Übergangsmetallatom des homogenen Katalysators muss nach unseren Vorstellungen über den Aufbau desselben als ungünstig angesehen werden. Dagegen sollte die metathetische Umsetzung des 1,6-Cyclodecadien mit kleineren, sterisch weniger anspruchsvollen Olefinen unter unveränderten Reaktionsbedingungen ohne Störung ablaufen.

Eine durch ekliptische Stellung von Methylenwasserstoffatomen energetische ungünstigere Konformation⁹ des 1,6-Cyclodecadien sollte mit steigender Temperatur an Bedeutung gewinnen. Die Bildung eines Bis(π -olefin)-Komplexes, in dem die beiden koordinierenden C=C-Bindungen einem Cycloolefinmolekül angehören, scheint möglich zu werden¹². Metathetisch aktive Übergangsmetallkatalysatoren sollten daher u.U. zum Abbau des zehngliedrigen Ringes in zwei Cyclopentenmoleküle führen.

Es gelang nachzuweisen, dass sich mit steigender Reaktionstemperatur aus *cis*, *cis*-1,6-Cyclodecadien¹³ mit einem aus Wolframhexachlorid, Äthanol und Äthylaluminiumdichlorid hergestellten Katalysator^{5,6} zunehmende Mengen an Cyclopenten bildeten.



Nähere Einzelheiten der Reaktion werden von uns gegenwärtig ebenso untersucht wie die Übertragung der Befunde auf die Deutung weiterer metathetischer Umsetzungen.

EXPERIMENTELLES

5 g *cis, cis*-1,6-Cyclodecadien¹³ (Smp. 25°) wurden mit Wolframhexachlorid (0.05 *M*-Lösung in Benzol), Äthanol (1 *M*-Lösung in Cyclohexan) und Äthylaluminiumdichlorid (1 *M*-Lösung in Cyclohexan) versetzt. Anschliessend wurden die geschlossenen Gefässe auf die gewünschten Reaktions-Temperaturen erwärmt. Nach 4 Stunden wurde der Katalysator zerstört und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht.

Cyclopenten wurde durch Vergleich der Retentionszeiten auf mehreren Säulen (Carbowax 20 M auf Embacel; Äthylenglykol-bis(2-cyanoäthyläther) auf Embacel) und durch massenspektrometrische Analyse identifiziert. Reaktion bei 50°C: 1.9% Umsatz des 1,6-Cyclodecadien zu Cyclopenten; Reaktion bei 80°C: 15.5% Umsatz des 1,6-Cyclodecadien zu Cyclopenten.

LITERATUR

- 1 W.B. Hughes, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1972) 341.
- 2 J. Witte, M. Hoffmann und G. Pampus, *Rev. Gen. Caout.*, 47 (1970) 1343.
- 3 P. Günther, F. Haas *et al.*, *Angew. Makromol. Chem.*, 14 (1970) 87.
- 4 W. Graulich *et al.*, *Hydrocarbon Process.*, (1972) 71.
- 5 N. Calderon, H.Y. Chen and K.W. Scott, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 3327.
- 6 N. Calderon, E.A. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy and K.W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4133
- 7 F.W. Küpper und R. Streck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 E.A. Ofstead und N. Calderon, *Makromol. Chem.*, 154 (1972) 21.
- 9 J. Dale und C. Moussebois, *J. Chem. Soc. (C)*, (1966) 264.
- 10 J.C. Trebellas, J.R. Olechowski und H.B. Jonassen, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1818.
- 11 J.C. Trebellas, J.R. Olechowski und H.B. Jonassen, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 412.
- 12 J.C. Trebellas, J.R. Olechowski, H.B. Jonassen und D.W. Moore, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 153.
- 13 P. Heimbach, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 604.