

Journal of Organometallic Chemistry, 137 (1977) 309–314
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIE COOLIGOMERISIERUNG VON BUTADIEN MIT α -HYDROXYCARBONSÄUREESTERN *

REINHOLD KLÜTER, MARGOT BERND und HELLMUT SINGER *

Universität Mainz, Fachbereich Chemie, Becher-Weg 34, D-6500 Mainz (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. April 1977)

Summary

Glycolic acid butyl ester as well as lactic acid ethyl ester react with butadiene in the presence of palladium(II) acetylacetonate and triphenylphosphine as catalyst. The main product is the 2-*trans*,7-octadienyl ether of the hydroxy acid ester, which is formed in yields from 65 to 80% at room temperature.

Zusammenfassung

Glykolsäurebutylester ebenso wie auch Milchsäureethylester reagieren mit Butadien in Gegenwart von katalytischen Mengen Palladium(II)acetylacetonat und Triphenylphosphin. Das Hauptprodukt ist der *trans*-2,7-Octadienyläther des Hydroxycarbonsäureesters, der bei Raumtemperatur in Ausbeuten von 65–80% entsteht.

Einleitung

Verfahren zur Synthese von Carbonsäuren des Kettenlängenbereichs C₁₀ bis C₁₅ sind von Interesse, um die Abhängigkeit von natürlichen pflanzlichen Rohstoffen einzuschränken. Es erscheint deshalb lohnend, einige der in den letzten Jahren bekannt gewordenen übergangsmetall-katalysierten Oligomerisierungsreaktionen kurzkettiger olefinischer Verbindungen auf ihre Verwendbarkeit für Carbonsäuresynthesen dieses Kettenlängenbereichs hin zu untersuchen.

Wir haben die bereits beschriebene Dimerisierung des Butadiens mit primären Alkoholen zu Alkoxyoctadienen als Ausgangspunkt gewählt und statt der Alkohole Hydroxycarbonsäureester eingesetzt, um damit zu längerkettigen Äthercarbonsäuren zu gelangen *.

Takahashi und Mitarbeiter haben 1967 gefunden, dass sich Butadien mit

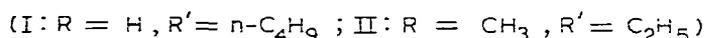
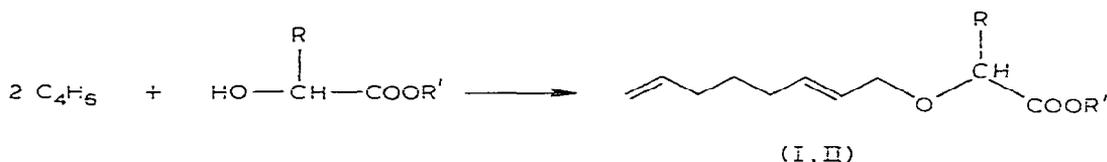
* Erste Ergebnisse vorgetragen auf der Jahrestagung der DGF am 4.10.1976 in Münster.

Palladium(0)komplexen zu 1,3,7-Octatrien dimerisieren lässt [1]. Von diesen Autoren wurde ferner entdeckt, dass die Butadiendimerisierung in Gegenwart von Alkoholen, Phenolen, Carbonsäuren oder Aminen zu deren Octadienyl-derivaten führt [2].

Die Darstellungsverfahren sind in den folgenden Jahren z.T. verbessert worden [3–5]. Ausserdem ist die Reaktion auf andere Substratmoleküle übertragen worden. So wurde z.B. Butadien mit Verbindungen codimerisiert, die aktive Methylen- oder Methingruppen enthalten [6–8], ausserdem auch mit Wasser zu Octadienolen und Bis-octadienyläthern [9–11].

Ergebnisse und Diskussion

Katalysatorsystem. Als Katalysatorkomplex für die Umsetzung von Butadien mit α -Hydroxycarbonsäureestern wurde Palladium(II)acetylacetonat (Pd(acac)₂) mit Triphenylphosphin (Ph₃P) eingesetzt. Mit diesem System wurden 76% des eingesetzten Glykolsäurebutylesters und 66% des Milchsäureethylesters zu den Octadienyläther-derivaten I und II umgesetzt (Gl. 1). (Ansätze: 0.1 Mol Buta-



dien, 0.05 Mol Ester, 0.06 mmol Pd(acac)₂, 0.12 mmol Ph₃P, 10 ml Toluol, 24 Stunden bei 20°C.) Versuche mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen haben ergeben, dass bei Raumtemperatur Umsatzzahlen bis über 4000 Mol Produkt pro Mol Pd(acac)₂ erreicht werden können.

In weiteren Versuchen wurde das Verhältnis Pd-Komplex zu Ligand variiert (Tab. 1). Ohne Ph₃P entstand kein aktives Katalysatorsystem. Geringe Zusätze an Phosphin bewirkten aber bereits einen starken Anstieg der Katalysatoraktivität, die bei einem Verhältnis von Pd zu Ph₃P zwischen 1/1 und 1/2 ihr Maximum erreichte. Ein ähnlich breiter Bereich von 0.5 bis 4 Ph₃P pro Pd(acac)₂ hatte sich auch bei der Umsetzung von Butadien mit Aminen bzw. Essigsäure als optimal erwiesen [4].

Neben Ph₃P wurden andere Liganden mit dem Ziel eingesetzt, das Katalysatorsystem zu optimieren. Von den Triphenylverbindungen der 5. Hauptgruppe gaben Ph₃N und Ph₃Sb inaktive Pd-Komplexe. Mit Ph₃As wurde dagegen fast die gleiche Ausbeute festgestellt wie mit Ph₃P (73% C₈-Produkt gegenüber 76% mit Ph₃P). Weiterhin ergaben sich mit Triarylphosphiten und mit einigen substituierten Pyridinen und Chinolinen als Liganden inaktive Systeme.

Es wurden daraufhin einige substituierte Triphenylphosphine eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass drei *ortho*-Methylgruppen im Ph₃P den Katalysator inaktivieren, eine dagegen noch nicht. Elektronische Effekte haben in der Reihe *para*-substituierter Triphenylphosphine (*p*-Cl, *p*-F, *p*-CH₃ und *p*-CH₃O) nur einen relativ geringen Einfluss auf den Umsatz der Reaktion (Ausbeuten zwischen 62 und 73% gegenüber 76% mit Ph₃P).

TABELLE 1

 VERSUCHE ZUR COOLIGOMERISIERUNG VON BUTADIEN UND GLYKOLSÄUREBUTYLESTER
 MIT UNTERSCHIEDLICHEM VERHÄLTNIS Pd-KOMPLEX ZU Ph₃P

 Ansätze: 0.625×10^{-4} Mol Pd(acac)₂, 0.1 Mol Butadien, 0.05 Mol Ester, 10 ml Toluol, 24 Stunden bei 20° C

Mol Ph ₃ P pro Mol Pd	Ausbeute (%) ^b	
	C ₄ -Produkt ^a	C ₈ -Produkt ^a
0.3	2	56
0.6	3	74
1.0	3	77
1.3	5	81
1.6	9	79
2.0	9	76
4.0	17	65
10.0	13	50

^a C₄-Produkt: Codimere aus 1 Butadien und 1 Hydroxycarbonsäureester, C₈-Produkt: Cooligomere aus 2 Butadien und 1 Hydroxycarbonsäureester. ^b Bestimmt durch GC-Analyse.

Butadien mit Glykolsäurebutylester. Von Takahashi und Mitarbeitern wurden für die Cooligomerisierung von Butadien mit Alkoholen Palladium(0)komplexe als Katalysatoren eingesetzt [2]. Wir haben die Umsetzung von Butadien und Methanol mit dem Katalysatorsystem Pd(acac)₂ + 2 Ph₃P versucht und damit ebenfalls 86% 1-Methoxy-2,7-octadien isoliert.

Dieser einfachere Katalysator wurde dann auch für die Cooligomerisierung von Butadien mit dem Glykolsäurebutylester benutzt. Dabei traten im Gaschromatogramm des Produktgemisches anschliessend an nicht umgesetzten Ester (relative Retentionszeit $R = 1$) drei Peaks auf. In geringer Intensität und mit der kürzeren Retentionszeit ($R = 3.3$) erschien ein Buten-oxy-essigsäureester (C₄-Produkt) und mit deutlich längerer Retentionszeit ($R = 7.7$) das Hauptprodukt I, ein Octadien-oxy-essigsäureester (C₈-Produkt), begleitet von einem kleinen Vorpeak ($R = 6.8$), sehr wahrscheinlich einem isomeren C₈-Produkt. Die beiden Nebenprodukte sind nicht rein isoliert und charakterisiert worden. Ihre wahrscheinliche Struktur geht aber aus dem Reaktionsverlauf und auch aus der Hydrierung des Produktgemisches hervor.

Das Hauptprodukt I wurde destillativ angereichert (>98%; Kp. 115–120° C/0.3 mmHg; n_D^{22} 1.4520) und durch IR-, NMR- sowie Massenspektrum als 2-*trans*,7-Octadien-1-oxyessigsäurebutylester identifiziert.

Ziel einer weiteren Versuchsreihe war es, den Anteil an I im Produktgemisch zu steigern. Dabei wurde festgestellt, dass eine Verminderung der Katalysatorkonzentration verbunden mit einer Reaktionstemperatur von 20° C den Anteil an Octadienyläthern erhöht (Tab. 2). Die Gesamtausbeute geht aber zurück, wenn die Katalysatorkonzentration zu gering gewählt wird.

Der Ester I wurde verseift. Die erhaltene Carbonsäure wies ein Siedintervall von 120–125° C/0.3 mmHg und den Brechungsindex n_D^{22} 1.4613 auf. Eine Veresterung dieser Carbonsäure mit Methanol bzw. Ethanol ergab unverändert den 2-*trans*,7-Octadienylrest in den Produkten (Methylester: Kp. 60° C/0.2 mmHg, n_D^{22} 1.4582; Ethylester: Kp. 68–70° C/0.2 mmHg, n_D^{22} 1.4641).

Die IR-Spektren der drei Octadien-oxyessigsäureester weisen gemeinsam

TABELLE 2

ABHÄNGIGKEIT DER PRODUKTVERTEILUNG VON KATALYSATORKONZENTRATION UND REAKTIONSTEMPERATUR BEI DER UMSETZUNG VON BUTADIEN MIT GLYKOLSÄUREESTER

Ansätze wie Versuche von Tab. 1 mit Pd zu $\text{Ph}_3\text{P} = 1/2$.

Pd(acac) ₂ (10 ⁻⁵ Mol)	Tempera- tur (°C)	Ausbeute (%)		Verhältnis C ₈ /C ₄ -Produkt
		C ₄ -Produkt	C ₈ -Produkt	
50	70	20	71	3.5
2	70	3	43	14.4
6.25	40	13	70	5.3
6.25	20	8	76	9.5
2.0	20	2	47	23.5

charakteristische Absorptionen auf: Bei 3080 und 3030 cm^{-1} die olefinischen CH-Valenzschwingungen und bei 1670 und 1640 cm^{-1} die C=C-Valenzschwingungen, von denen die intensivere (1640 cm^{-1}) der Vinylgruppe zugeordnet werden kann. Im Bereich der olefinischen Deformationsschwingungen treten bei 990 und 910 cm^{-1} Banden der Vinylgruppe und bei 960 cm^{-1} die der *trans*-Doppelbindung auf.

Die 2-Stellung der *trans*-Doppelbindung in der Octadienylkette ergibt sich aus den NMR-Spektren der drei Ester. Die Resonanzen der Methylengruppen H(4) und H(6) (2.1 ppm, m, vier Prot.) getrennt von denen für H(5) (1.6 ppm, m, zwei Prot.) und H(1) (4.0 ppm, s, zwei Prot.) legen die Position der innenständigen Doppelbindung des Octadienylrestes fest. Das Massenspektrum der Verbindung I ist ebenfalls mit der angenommenen Struktur im Einklang.

Für palladiumkatalysierte Reaktionen mit Butadien werden analoge Intermediärkomplexe angenommen [12,13], wie sie für Nickel bereits nachgewiesen sind [12,14,15] (Schema 1). Die Verdrängung der Acetylacetonatliganden vom

SCHEMA 1

Möglicher Ablauf der Cooligomerisierung aliphatischer Hydroxyverbindungen mit Butadien katalysiert von Palladiumkomplexen.

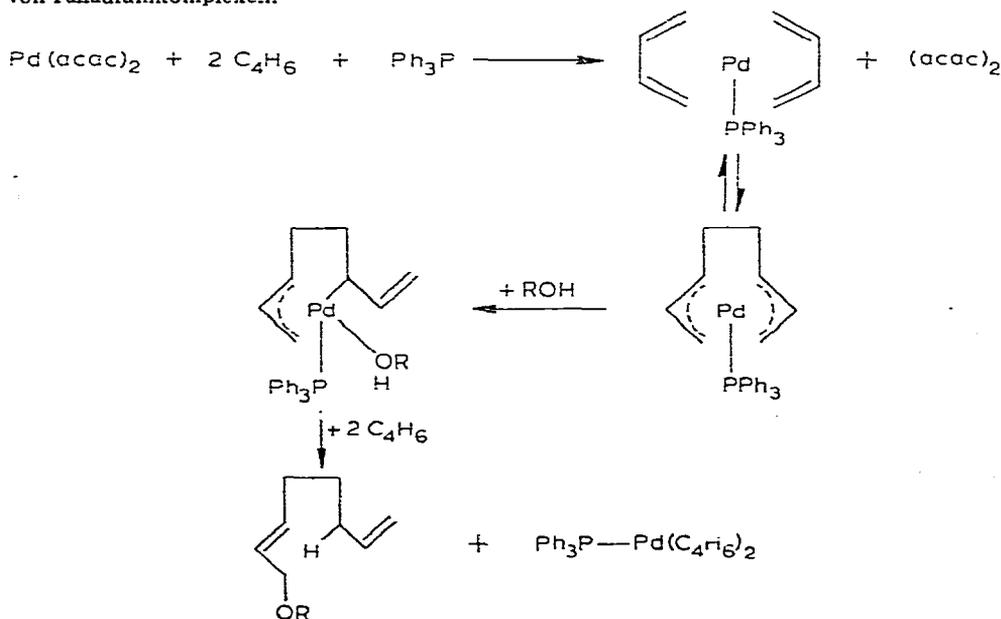


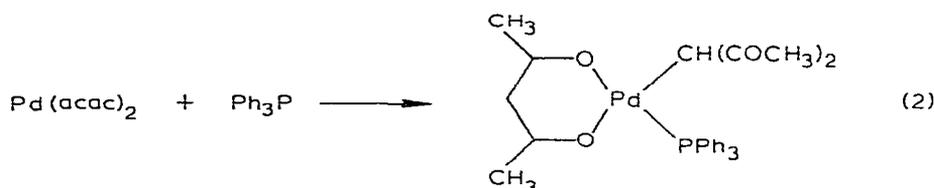
TABELLE 3

COOLIGOMERISIERUNG VON MILCHSÄUREETHYLESTER UND BUTADIEN MIT Pd(acac)₂ UND 2 Ph₃P

Ansätze wie die Versuche von Tab. 1.

Pd(acac) ₂ (10 ⁻⁴ Mol)	Temperatur (°C)	Ausbeute (%)	
		C ₄ -Produkt	C ₈ -Produkt
5	70	5	75
1.25	40	7	67
0.625	20	7	66

Palladium(II) kann dabei durch das Triphenylphosphin eingeleitet werden (Gl. 2) [16].



Butadien mit Milchsäureethylester. Sekundäre Alkohole ergeben bei der Reaktion mit Butadien in Gegenwart von Pd-Komplexen kaum Cooligomere [2,9], sondern es entsteht fast nur Octatrien. Überraschend was deshalb, dass der Milchsäureethylester als sekundärer Alkohol recht glatt mit Butadien in einer palladiumkatalysierten Reaktion reagiert (Tab. 3). Die Umsetzung läuft aber deutlich langsamer ab als mit dem Glykolsäureester, und es zeigt sich je nach Reaktionstemperatur eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Induktionsperiode. Während die Reaktion mit dem Glykolsäureester bei 20°C nach 10 bis 15 Stunden beendet ist, war die Umsetzung mit dem Milchsäureester unter gleichen Bedingungen erst nach 30 Stunden abgeschlossen (im dritten Versuch von Tab. 3 waren nach 30 Stunden ebenfalls 76% C₈-Produkt entstanden).

Das Produktgemisch ergab im Gaschromatogramm anschliessend an den Milchsäureester vier Peaks, von denen die ersten drei nur in geringer Intensität auftraten. Auf eine Isolierung und Charakterisierung der drei Nebenprodukte ($R = 3.8$ und 5.7 , C₄-Produkte; $R = 10.4$, ein C₈-Produkt) ist bisher verzichtet worden.

Das Hauptprodukt ($R = 12.1$) konnte destillativ mit einem Reinheitsgrad von 96% isoliert werden (Kp. 65–68°C/0.3 mmHg; n_D^{22} 1.4479). Die Struktur der Verbindung wurde spektroskopisch identifiziert. Es handelt sich, wie erwartet, um den 2-*trans*,7-Octadien-1-oxy(α-methyl)essigsäureethylester (II). In seinem NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzen der 2,7-Octadienylkette völlig analog zu denen des Cooligomeren mit dem Glykolsäureester.

Experimentelles

NMR-Spektren: Varian-A-60; IR-Spektren: Beckman IR-10. Gaschromatographie: Fractovap 2000 von Carlo Erba in Verbindung mit einem Autolab

6300 Digitalintegrator; Ofentemperaturen von 120 bis 150°C (isotherm); 2 m Glassäule mit Chromosorb W/AW (Merck) belegt mit 5% Diethylenglykolsuccinat.

Das Butadien (Marl-Hüls) ist ohne weitere Reinigung eingesetzt worden. Der Glykolsäurebutylester (Fluka) und der Milchsäureethylester (Merck-Schuchardt) wurden destilliert. Die Herstellung von Palladium(II)acetylacetonat erfolgte nach einer Literaturvorschrift [17].

Für die Reaktionen bei 20 bis 70°C wurden Spezialdruckflaschen aus dickwandigem Glas mit einer Kunststoffhülle und Nadelventilverschluss der Firma Fischer & Porter (Warminster, USA) von etwa 250 ml Inhalt benutzt. In die Flasche wurden die Palladiumverbindung, der Ligand und der Hydroxycarbonsäureester eingewogen und das Lösungsmittel sowie ein Rührmagnetstab zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mehrmals mit Argon gefüllt und anschließend evakuiert. Die benötigte Menge Butadien ist aus einem graduierten Schlenkrohr in das evakuierte Reaktionsgefäß eingesaugt worden. Die Druckflasche wurde in einem Ölbad auf die gewünschte Temperatur erwärmt.

Dank

Die Arbeit wurde durch Mittel und ein Stipendium (M.B.) des Fonds der Chemischen Industrie und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literatur

- 1 S. Takahashi, T. Shibano und N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 2451.
- 2 S. Takahashi, T. Shibano und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 41 (1968) 454.
- 3 E.J. Smužny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6793.
- 4 W.E. Walker, R.M. Manyik, K.E. Atkins und M.L. Farmer, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 3817.
- 5 D. Rose und H. Lepper, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 473.
- 6 G. Hata, K. Takahashi und A. Miyake, *Chem. Ind.*, (1969) 1836.
- 7 G. Hata, K. Takahashi und A. Miyake, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 2116.
- 8 G. Hata, K. Takahashi und A. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45 (1972) 1183.
- 9 M.G. Romanelli und R.J. Kelly, DOS 2011163 (1.10.1970); *Chem. Abstr.*, 74 (1971) 53040.
- 10 K.E. Atkins, R.M. Manyik und G.L. O'Connor, DOS 2018054 (5.11.1970); *Chem. Abstr.*, 74 (1971) 41892.
- 11 S. Enomoto, H. Takita, H. Wada, Y. Mukaida und M. Yanaka, *Jap. Kokai*, 7626809; *Chem. Abstr.*, 85 (1976) 77643.
- 12 G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Heim, N. Krüner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter und H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157.
- 13 D. Medema und R. Van Helden, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 90 (1971) 324.
- 14 J.M. Brown, B.T. Golding und M.J. Smith, *Chem. Commun.*, (1971) 1240.
- 15 B. Barnett, B. Büssemeier, P. Heimbach, P.W. Jolly, C. Krüger, I. Tkatschenko und G. Wilke, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1457.
- 16 S. Baba, T. Ogura und S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47 (1974) 665.
- 17 A.A. Grinberg und L.K. Simonova, *Chem. Abstr.*, 47 (1953) 11060h.