

Preliminary communication

ZUR BILDUNG NEUER LINEARER UND CYCLISCHER ISOPREN-DIMERER AN TITAN-KATALYSATOREN MIT SAUERSTOFF-CHELATLIGANDEN*

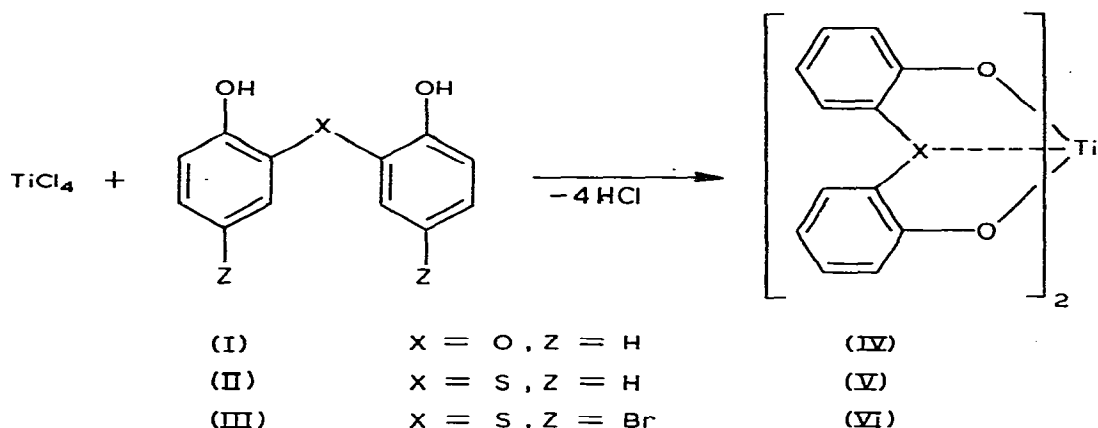
HEINDIRK tom DIECK* und HARTMUT MÜLLER

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. August 1981)

Mit metallorganischen Verbindungen des Titans oder mit Titankomplexen und hauptgruppen-metallorganischer Aktivierung gelingt die Polymerisation von Olefinen und Diolefinen [1]; Oligomerisation wird nur ausnahmsweise und oft in geringen Ausbeuten beobachtet [1,2]. Nachdem wir schon bei Chrom und Vanadium mithilfe von Chelatliganden die Dimerisierung von Dienen gegenüber der Polymerisation begünstigen konnten [3], haben wir unsere Untersuchungen auch auf Titan ausgedehnt und ausser Diazadien-titan-Verbindungen [4] auch Titankomplexe sauerstoffhaltiger Chelatliganden untersucht.

Bei der Reaktion von Titan-tetrachlorid mit Verbindungen vom Typ der 2,2'-Dihydroxy-diphenyl-chalcogenide H_2L im Molverhältnis 1/2 in siedendem Chloroform entstehen unter Chlorwasserstoffentwicklung schliesslich aus I—III die Komplexe IV—VI vom Typ TiL_2 [5]:



*Herrn Prof. Dr. Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet.

Der nicht-kordinationspolymere Anteil der orangefarbenen bis rotbraunen Komplexe IV—VI ist löslich in Tetrahydrofuran und Chloroform, dagegen praktisch unlöslich in Alkoholen und Kohlenwasserstoffen.

Für die katalytische Isoprenoligomerisierung wurden jeweils Titanverbindung, Aluminiumtriethyl als Aktivator und 20 ml (13.6 g) Isopren in Glasampullen unter Inertgas eingeschmolzen (Mengenverhältnisse s. Tabelle 1) und im Laborautoklaven unter dem Gegendruck von Pentan 20 h erhitzt.

Mit katalytisch wenig aktiven Verbindungen wie z.B. (Ligand I).TiCl₂, IV oder nur mit AlEt₃ wird bei 120° C/20 h als Dimeres meist nur wenig α -Limonen (1-Methyl-4-isopropenyl-1-cyclohexen) sowie Spuren von 1,4-Dimethyl-4-vinyl-1-cyclohexen in zusammen bis 10% Ausbeute (bezogen auf Isopren) neben ca. 10% Polymeren gefunden; das restliche Isopren wird zurückerhalten. V und VI hingegen liefern überwiegend Dimere, speziell mit VI wurden verschiedene Parameter variiert (Tab. 1).

TABELLE 1

ANSÄTZE UND RESULTATE DER KATALYTISCHE ISOPROPENOLIGOMERISIERUNG

Versuch	Mengenverhältnisse			Temperatur (°C)	Produkte (g(%))		
	VI	AlEt ₃	C ₅ H ₈		C ₅ H ₈	C ₁₀ H ₁₆	Höhere
1	1	2	500	120	0.2(2)—0(0)	7.5(55)—8.5(62)	5.8(43)—4.9(36)
2	1	2	1000	120	6.0(44)	2.9(21)	4.0(29)
3	1	4	1000	120	5.4(40)	3.5(26)	4.2(31)
4	1	4	2000	120	6.9(51)	2.9(21)	3.4(25)
5	1	8	2000	120	5.2(38)	4.3(32)	3.7(27)
6	1	16	2000	120	7.6(56)	2.8(21)	2.9(22)
7	1	8	4000	120	8.0(59)	2.5(18)	2.7(20)
8	1	8	2000	100	9.9(73)	1.1(8)	2.0(15)
9	1	8	2000	80	12.2(90)	0.2(1)	0.8(6)

Der mehrfach wiederholte Versuch 1 zeigt, dass in 20 h praktisch immer alles Isopren abreagiert hatte. Die Aktivatormenge spielt keine besondere Rolle, wenn im Verhältnis zu VI wenigstens 1/2 erreicht wird. Mit abnehmender Temperatur geht der Gesamtumsatz zu Dimeren und Höheren rasch zurück, ausserdem wird das Dimer/Oligomer-Verhältnis ungünstiger.

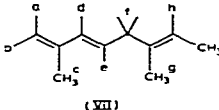
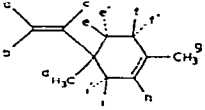
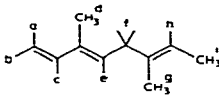
Die Isopren-Dimerenfraktion des Basisversuchs 1 besteht nach GC-Analysen aus zwei bis drei Produkten, gelegentlich mit einem Anteil α -Limonen (0—20%), den wir für ein uncharakteristisches Produkt halten, denn Limonen als das günstigste Diels—Alder-Produkt wird mit vielen Metallverbindungen gebildet und ist auch mit AlEt₃ allein nachweisbar.

Hauptprodukte von Versuch 1 mit zusammen bis zu 90% der Dimerenfraktion sind 2,6-Dimethyl-1,3,6-octatrien (VII) und 1,4-Dimethyl-4-vinyl-1-cyclohexen (VIII); ferner wird bis zu 10% 3,6-Dimethyl-1,3,6-octatrien (IX) gefunden.

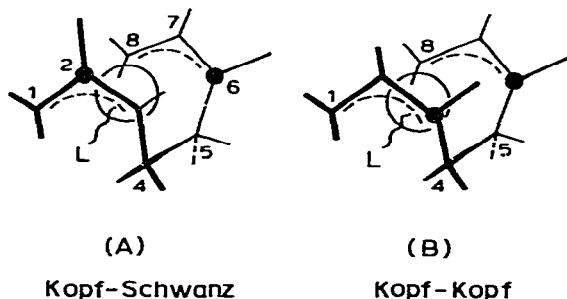
Die Produkte wurden über ihre 270-MHz- ¹H-Kernresonanzspektren charakterisiert (Tab. 2). Neben den chemischen Verschiebungen sind einige der Kopplungskonstanten angegeben. Die Stereochemie an der Doppelbindung C(6)=C(7) in VII und IX und an C(3)=C(4) in IX ist noch nicht bestimmt.

TABELLE 2

270-MHz-¹H-Kernresonanzspektren der Produkten VII, VIII UND IX

	H(a)	H(b)	H(c)	H(d)	H(e)	H(f)	H(g)	H(h)	H(i)
 (VII)	δ (ppm) J (Hz)	4.86 $ab \leq 1$; $ac, cd \sim 1$; $de = 15.5$; $ef = 6.8$	1.84	6.15	5.58	2.83	1.68	5.28	1.61
 (VIII)	δ (ppm) J (Hz)	4.88 $ac = 10.5$; $bc = 17.5$; $ab \sim 1.5$	4.94	5.80	1.00	1.47	1.70–2.05	1.64	5.32
 (IX)	δ (ppm) J (Hz)	5.07 $ac = 17.5$; $ab = 11$; $ef = 7$; $hi = 6$	4.91	6.36	1.77	5.40	2.86	1.65	5.23

Alle Produkte lassen sich aus einem Bis- π -allyl-Zwischenprodukttyp erklären, aus dem unter Ringschluss das Cyclohexen VIII oder durch H-Übertragung auf das endständige C-Atom einer Vinylgruppe ein offenkettiges Trien (VII, IX) gebildet wird.



Aus dem Kopf-Schwanz-Produkt A wird praktisch nur H-Verschiebung 4→8, nicht aber 5→1 beobachtet, ein entsprechendes Olefin mit einer Isobutylenyl-Endgruppe wird nicht gefunden; während dies der bevorzugte Mechanismus an einem Diazadien-Chrom-Katalysator ist [3]. Aus dem Kopf-Kopf-Zwischenprodukttyp B ist analog A ein Wasserstoff der Position 5 schwerer ablösbar, es wird bevorzugt die Bildung des cyclischen VIII anstelle des offenkettigen IX beobachtet. Da im übrigen VII und VIII in vergleichbaren Mengen gebildet werden, scheint die primäre Orientierung bzw. Verknüpfung der Isoprenmoleküle nur eine geringe Rolle zu spielen.

Der Einfluss des dianionischen Sauerstoff-Chelatliganden ist noch unbekannt; er könnte in der Lenkung der "Aktivierungsreaktion" zu labilen Dialkylen anstelle von Monoalkylen begründet sein, was z.Z. an besser löslichen Titan-Komplexen studiert wird.

Darstellung der Komplexe

Die Chelatliganden I–III sind analog Literaturvorschriften [6,7] dargestellt worden. Zur Synthese der Komplexe IV–VI wird eine Lösung von 0.31 ml (0.54 g, 2.8 mMol) TiCl_4 in 25 ml Chloroform unter Rühren zu einer Lösung von 6 mMol Ligand in 75 ml HCCl_3 getropft, anschliessend 10–12 h unter Rückfluss gekocht und dabei mit sehr leichtem N_2 -Strom abgespaltener Chlorwasserstoff vertrieben. Nach Einengen auf 50 ml und Filtration wird der orangefarbene Niederschlag mit 25 ml heissem n-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Analysenwerte der Komplexe:

IV: Bis[2,2'-diolatodiphenylether(2-)]titan(IV). Gef.: C, 63.26; H, 3.90; Ti, 10.45. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Ti}$ ber.: C, 64.30; H, 3.60; Ti, 10.68%; Mol.-Masse, 448.3.

V: Bis[2,2'-diolatodiphenylsulfid(2-)]titan(IV). Gef.: C, 59.83; H, 3.46; Ti, 9.30. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2\text{Ti}$ ber.: C, 60.00; H, 3.36; Ti, 9.97%; Mol.-Masse, 480.4.

VI: Bis[5,5'-dibrom-2,2'-diolatodiphenylsulfid(2-)]titan(IV). Gef.: C, 37.13; H, 1.95; Ti, 6.04. $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Ti}$ ber.: C, 37.21; H, 1.52; Ti, 6.02%; Mol.-Masse, 796.0.

Dank. Wir danken der BASF AG für die Bereitstellung von Chemikalien und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung der Untersuchungen.

Literatur

- 1 P.C. Wailes, R.S.P. Coutts und H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*; Academic Press, New York 1974.
- 2 G.P. Pez und J.N. Armor, *Advan. Organometal. Chem.*, 19 (1971) 2.
- 3 H. tom Dieck und A. Kinzel, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 344; *Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 324.
- 4 A. Kinzel, *Dissertation, Univ. Hamburg* 1979.
- 5 G. Klar und H. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse der Dissertation H. Müller, Univ. Hamburg 1980.
- 6 F. Dunning, B. Dunning und W.E. Drake, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 3466.
- 7 W.S. Gump und J.C. Vitucci, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 238.