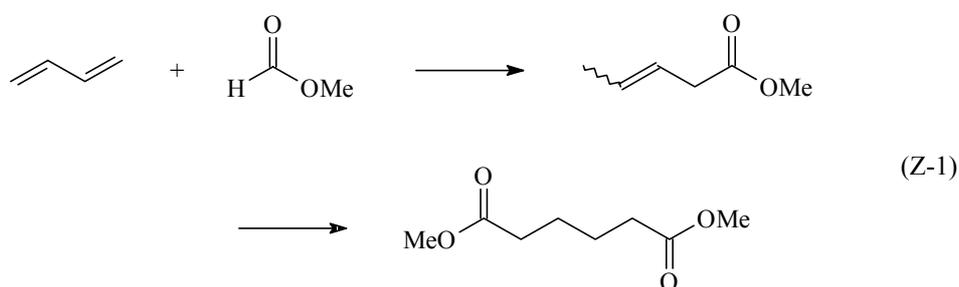


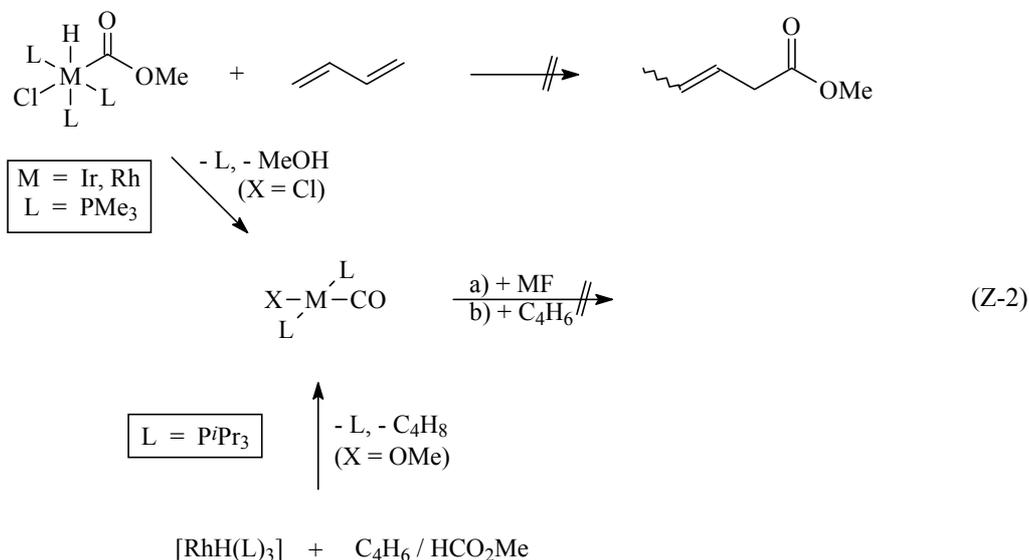
Zusammenfassung

Methylformiat hat sich in den vergangenen Jahren zunehmend als ein vielseitig genutzter Baustein in der organischen und auch der industriellen C₁-Chemie etabliert. Für die vorliegende Arbeit war eine Verwendung *als Hydroesterifizierungsreagenz* angestrebt, wobei das Hauptinteresse in der Umsetzung mit Butadien gemäß Gleichung Z-1 bestand. Die gewünschten Produkte wie Pentensäuremethylester oder Adipinsäuredimethylester sind wichtige Ausgangsverbindungen in der Nylonproduktion. Eine Gewinnung dieser Verbindungen aus Butadien und Methylformiat käme ökonomischen und ökologischen Aspekten sehr entgegen, da auf der einen Seite Butadien quasi im Überschuß vorhanden ist und andererseits bisherige Wege zur Carbonylierung von Butadien meist drastische Reaktionsbedingungen (300 - 1000 bar, 170 - 200 °C) benötigen. Die geplante Verwendung von Methylformiat stellt dagegen milde Druckverhältnisse und gegebenenfalls einen vollständigen Verzicht auf Kohlenmonoxid in Aussicht.



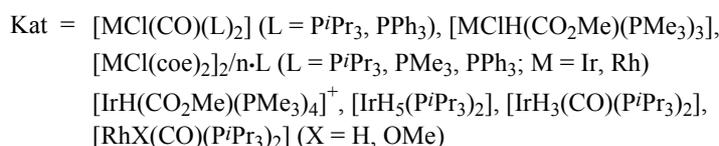
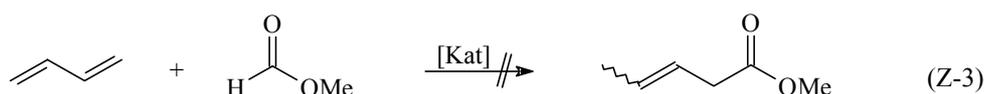
Erste Versuche zielten darauf ab, eine *C-H-Aktivierung von Methylformiat* an einem Übergangsmetall-Komplex zu erreichen. Diese kann unter Erzeugung von Hydrido(methoxycarbonyl)-Verbindungen bislang nur ausgehend von Trimethylphosphan-Komplexen des Iridiums oder Rhodiums durchgeführt werden. Eine anschließende Verknüpfung des

Methoxycarbonyl-Liganden mit Butadien zu Pentensäuremethylestern gelingt allerdings nicht. Stattdessen tritt die Bildung von stabilen Carbonyl-Komplexen ein, die keine Reaktivität gegenüber Butadien oder Methylformiat aufweisen (Gl. Z-2).

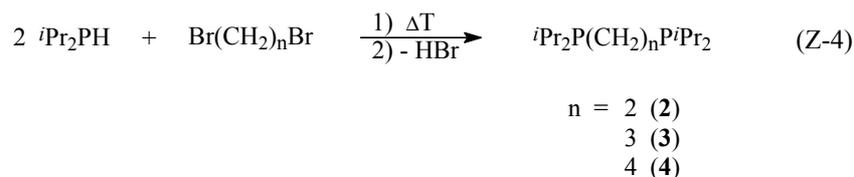


Ein weiterer Ansatz sah die *Verwendung von Hydrido-Komplexen* vor, die mit Butadien unter Bildung von Allyl-Komplexen reagieren und anschließend einer Verknüpfung mit Methylformiat zugänglich sein sollten. Die Umsetzung des Pentahydrido-Komplexes $[\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ mit Butadien ergibt jedoch nicht einen Allylkomplex, und ausgehend von Hydridorhodiumtris(triisopropylphosphan) führt die Reaktion mit Butadien in Gegenwart von Methylformiat lediglich zur Bildung von Carbonyl-Metallverbindungen (siehe Gl. Z-2). Pentensäuremethylester sind dabei nicht nachweisbar.

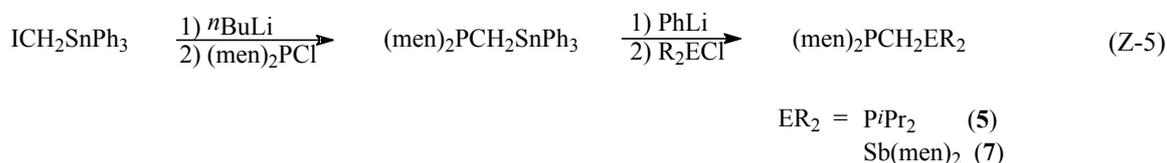
Schließlich wurden verschiedene Iridium- und Rhodium-Verbindungen auf ihre Eignung als Katalysatoren zur Hydroesterifizierung von Butadien mit Methylformiat getestet, wobei jedoch keine Erfolge verzeichnet wurden (Gl. Z-3).



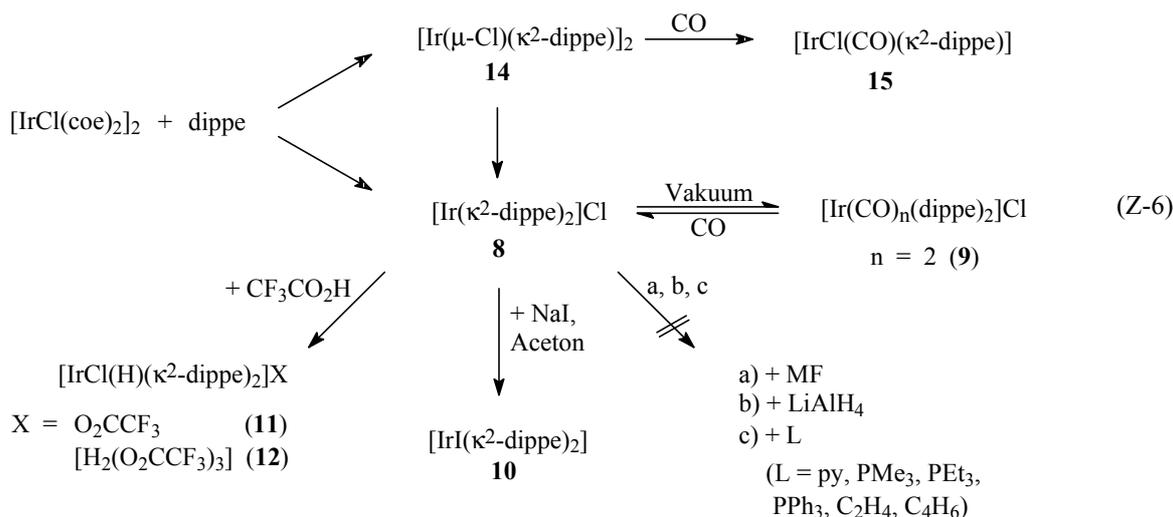
Um der begünstigten Bildung der Carbonyl-Komplexe *trans*-[MX(CO)(L)₂] mit *trans*-angeordneten Phosphanliganden entgegenzuwirken, war im weiteren Verlauf der Arbeiten geplant, Iridium- und Rhodium-Komplexe mit chelatisierenden Phosphanliganden zu testen. Im Rahmen entsprechender *Ligandsynthesen* konnte eine bequeme Syntheseroute von Chelatphosphanen des Typs $iPr_2P(CH_2)_nPiPr_2$ ($n = 2, 3, 4$) gemäß Gleichung Z-4 entwickelt werden.



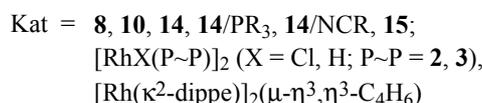
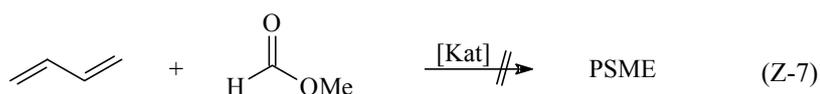
Desweiteren ist die Darstellung des unsymmetrisch substituierten, methylen-verbrückten Bisphosphans **5** gelungen, welches sogenannte "kritische" Reste an beiden P-Donor-Atomen trägt. Die Synthese solcher Chelatliganden $R_2PCH_2PR'_2$ war bislang nur mit starken Einschränkungen hinsichtlich der Reste R möglich. Der in dieser Arbeit verfolgte Syntheseweg kann auf weitere Donorelemente ausgedehnt werden und bietet somit die Möglichkeit zum *Aufbau von Chelatliganden des allgemeinen Typs $R_2ECH_2E'R_2$* . Dies wurde exemplarisch durch die Synthese von $(men)_2PCH_2Sb(men)_2$ (**7**) belegt (Gl. Z-5).



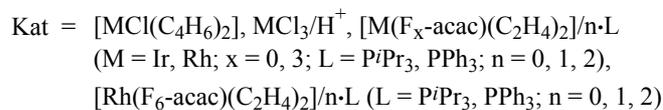
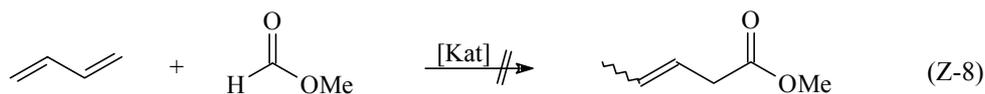
Im Zuge der Verwendung von Chelatliganden in der Katalyse zur Hydroesterifizierung von Butadien wurde die *Chemie von Iridium-Komplexen mit dem Chelatphosphan dippe (2)* begründet (siehe Gl. Z-6). Bei der Reaktion des Cycloocten-Komplexes $[IrCl(coe)_2]_2$ mit **2** können die Komplexe $[Ir(\mu-Cl)(\kappa^2-dippe)]_2$ (**14**) und $[Ir(\kappa^2-dippe)_2]Cl$ (**8**) mit einem beziehungsweise zwei dippe-Liganden am Iridium erhalten werden. Während **14** sehr instabil und reaktiv ist, zeichnet sich **8** durch eine eingeschränkte Reaktivität aus, die in Gleichung Z-6 angedeutet ist. So erfolgt bei Einwirkung von CO nur eine reversible Reaktion und mit NaI nur allmählich ein Halogenidaustausch. Mit Methylformiat, $LiAlH_4$ oder neutralen Donorverbindungen wie Ethen, Pyridin oder Phosphanen tritt keine Reaktion ein, und auch mit Butadien wird **8** unverändert zurückerhalten (Gl. Z-6).



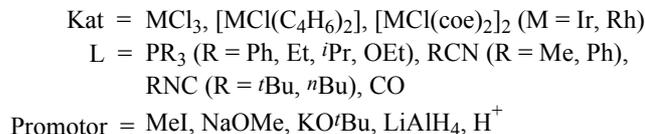
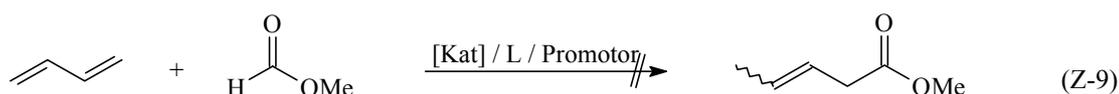
Die ursprüngliche Absicht zur *Verwendung des Chelatliganden dippe* im Vergleich zu den Liganden PPr_3 beziehungsweise PMe_3 war, eine begünstigte *trans*-Konfiguration in Bis(phosphan)-Komplexen und damit die Bildung von stabilen, Vaska-analogen Carbonyl-Komplexen zu unterdrücken. In entsprechenden *katalytischen Untersuchungen* zur Hydroesterifizierung von Butadien konnte jedoch ausgehend von verschiedenen dippe-Komplexen des Iridiums nicht der gewünschte Erfolg erzielt werden. Dies hat seine Ursachen in der hohen Bildungstendenz von **8** und weiterhin in dessen unzureichender Reaktivität gegenüber Methylformiat und/oder Butadien. Auch die Verwendung analoger Rhodiumverbindungen mit den zweizähligen Phosphanen dippe (**2**) oder dippp (**3**) führte nicht zur Bildung erwünschter Pentensäuremethylester (Gl. Z-7).



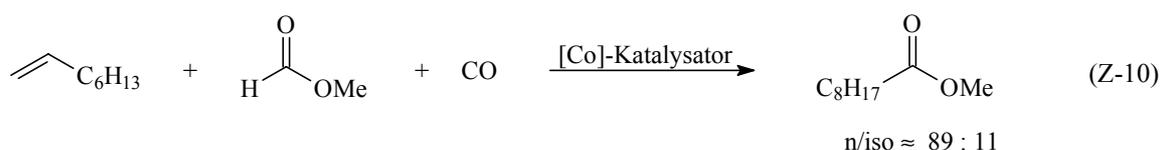
Alternativ wurden weitere Verbindungen mit chelatisierenden Liganden getestet, wobei Acetylacetonato- oder auch Butadien-Komplexe des Iridiums und Rhodiums als Katalysatoren eingesetzt wurden. Doch auch in diesen Fällen waren keine Pentensäuremethylester in den Reaktionsmischungen nachzuweisen (Gl. Z-8).



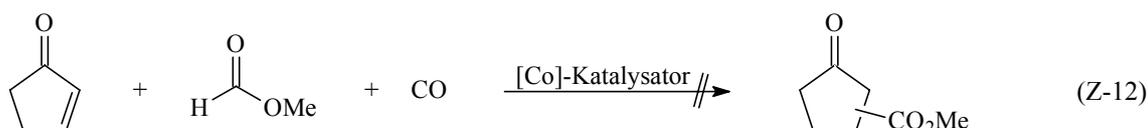
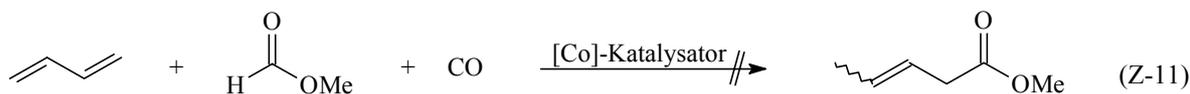
In Anlehnung an bekannte Hydroalkoxycarbonylierungen wurden darüber hinaus Untersuchungen zur Verwendung von IrCl_3 oder RhCl_3 unternommen. Die Versuche ließen für 1-Octen als Ausgangsverbindung geringe Mengen an Reaktionsprodukten erkennen, doch eine Übertragung auf Butadien als olefinisches Substrat gelang nicht. Weitere Anstrengungen, in Gegenwart verschiedener Liganden und möglicher Promotoren wie Säuren oder Iodiden eine Hydroesterifizierung von Butadien zu bewirken, blieben ebenfalls erfolglos (Gl. Z-9).



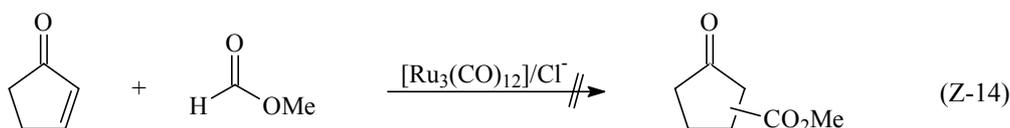
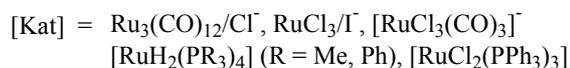
Nach diesen gescheiterten Versuchen mit Verbindungen des Iridiums und Rhodiums wurden weitere Versuche mit *Cobaltcarbonylen*, die als Katalysatoren in Carbonylierungsreaktionen häufig Verwendung finden, durchgeführt. Ein geeignetes Katalysatorsystem bildet sich durch Reaktion von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ mit Pyridin unter einer CO/H_2 -Atmosphäre. Es wurde zunächst in der *Hydroesterifizierung von 1-Octen* angewendet. Die Ergebnisse bestätigen eine C-C-Verknüpfung von 1-Octen mit dem Reagenz Methylformiat (Gl. Z-10), allerdings sind die Ausbeuten bei Verwendung von Methylformiat als Reagenz im Vergleich zu analogen Umsetzungen mit MeOH/CO wesentlich geringer.



Eine Übertragung auf Butadien als Ausgangsverbindung bei milden Druckbedingungen ist nicht gelungen (Gl. Z-11). Ebenso erfolglos verliefen Versuche zur Carboxylierung von 3-Oxocyclopenten mit Methylformiat (Gl. Z-12), dessen erwünschte Reaktionsprodukte (2- oder 3-Oxocyclopentylcarbonsäureester) als Vorstufen für biologisch wirksame Verbindungen von Interesse sind.

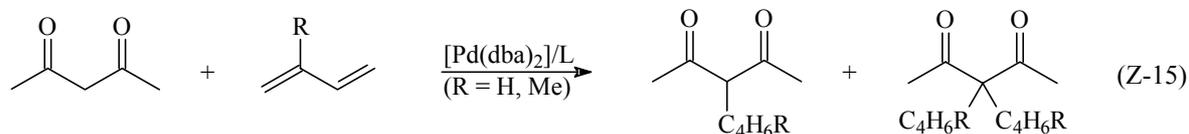


Um trotzdem eine Hydroesterifizierung von Butadien zu erreichen, wurden nun *Ruthenium-Komplexe* getestet, die sich als Katalysatoren in Hydroesterifizierungsreaktionen von Ethen bewährt haben. Es zeigte sich jedoch, daß analoge Durchführungen mit Butadien als olefinisches Substrat nicht gelingen, wobei verschiedene Strategien zur Hydroesterifizierung versucht wurden (Gl. Z-13). Auch vereinzelte Experimente, die eine Carboxylierung von 3-Oxocyclopenten mit Methylformiat zum Ziel hatten, führten mit den eingesetzten Ruthenium-Katalysatoren nicht zum Erfolg (Gl. Z-14).



In weiteren Untersuchungen sind *Komplexe des Palladiums* benutzt worden, welches durch seine vielseitige Verwendbarkeit in der Katalyse besticht. Erste Versuche hatten ihr Vorbild in literaturbekannten *C-C-Verknüpfungen von Butadien mit 1,3-Diketoverbindungen*. Dabei konnte ein einfach zugängliches Katalysatorsystem erzeugt werden, das bei

erhöhten Temperaturen um 80 °C gute Umsätze ergibt (Gl. Z-15). Die aufwendige Synthese der in der Literatur beschriebenen Palladium-Katalysatoren, die nach eigenen Ergebnissen nur wenig aktiver sind, läßt sich dabei umgehen.



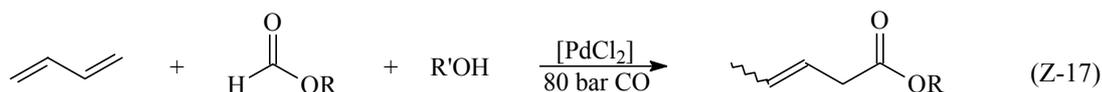
L = dippe (2), dippp (3), dppm, dppe, dppp, PPh₃

Eine Übertragung der Reaktion auf *Methylformiat als Reagenz* ist allerdings nicht gelungen. Auch weitere Katalysator-Zusammensetzungen, die in ähnlicher Form in Carboxylierungen von Olefinen beschrieben sind, führten nicht zur Bildung von Pentensäuremethylestern (Gl. Z-16).

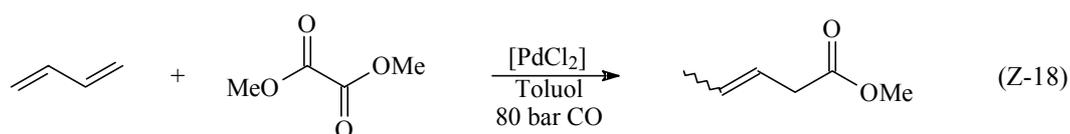


Kat = [Pd(C₄H₆)(dippe)], Pd(dba)₂/L (L = dippe, dippp, dippb);
 Pd(OAc)₂/L (L = dppe, dppp, dppb, dippe, dippp, dippb);
 PdCl₂/PR₃/NaBH₄ (R = Me, Et, Bu, Cy, *i*Pr, Ph, OEt)

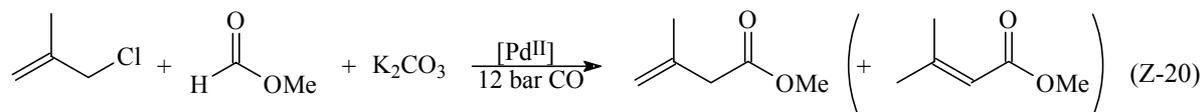
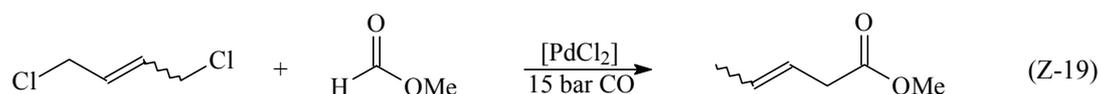
Erst bei Verwendung eines hohen CO-Drucks von 80 bar kann in Gegenwart von PdCl₂ eine Reaktion von Butadien mit Ameisensäureestern festgestellt werden, wobei sich die Anwesenheit eines Alkohols als umsatzfördernd erweist. Dabei wird in den Produktmolekülen nur diejenige Estergruppe nachgewiesen, die sich auf das eingesetzte Formiat zurückführen läßt (siehe Gl. Z-17). Spuren von Wasser und Sauerstoff haben dabei einen Promotor-Effekt, während der Zusatz von Phosphanen die Bildung von Nebenprodukten begünstigt.



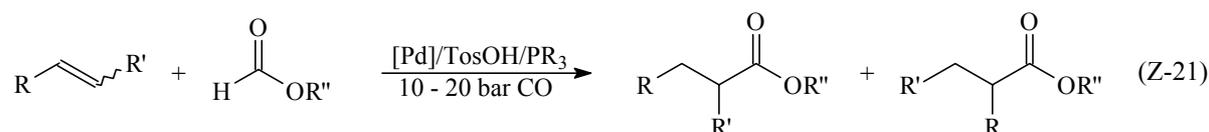
Basierend auf mechanistischen Überlegungen wurde durch Umsetzung mit *Oxalsäuredimethylester* versucht, eine zweifache Carboxylierung von Butadien zu Dimethyladipat zu erzielen. Diese gelingt zwar nicht, doch läßt sich Butadien auch mit dem Dimethylester der Oxalsäure in Pentensäuremethylester überführen (Gl. Z-18).

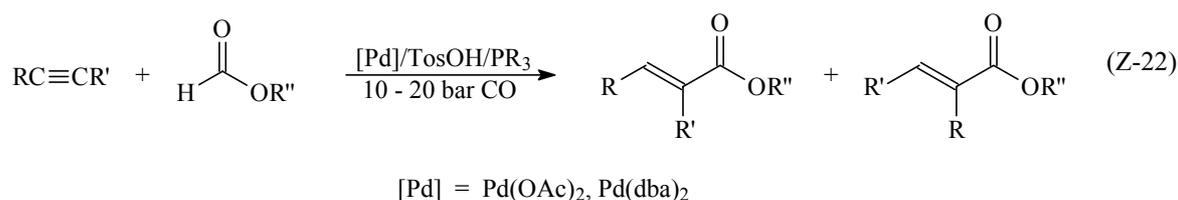


Ein weiterer Ansatzpunkt zur Darstellung von *Adipinsäureestern* bestand in der Carboxylierung von 1,4-Dichlor-2-buten. Bei Umsetzungen von 1,4-Dichlor-2-buten mit Methylformiat unter einem CO-Druck von lediglich 12 bar werden wiederum Pentensäuremethylester gebildet (Gl. Z-19). Eine analoge Verknüpfung von Methylformiat gelingt auch mit 2-Methylallylchlorid, doch muß hierbei eine Base zur HCl-Abstraktion zugefügt werden. Die Reaktion läßt sich bei milden Druckbedingungen (12 bar CO) und niedrigen Temperaturen von 50 °C durchführen (Gl. Z-20).

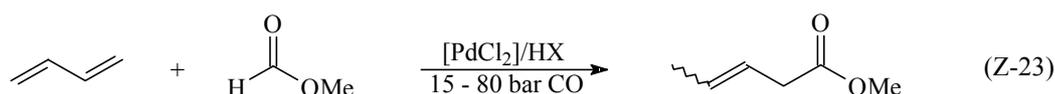


Mit dem einfachen Katalysatorsystem Pd(OAc)₂/TosOH/PPh₃ gelingt es, *Hydroesterifizierungsreaktionen sowohl an Alkenen als auch an Alkinen bei milden Bedingungen* zu erreichen (Gl. Z-21, Z-22). Die Untersuchungen zeigen, daß ein CO-Druck um 15 bar am geeignetsten zur Erzielung guter Umsätze ist. Die vorgestellte Katalysator-Zusammensetzung ist dabei durch eine hohe Standfestigkeit und Substratselektivität ausgezeichnet. Letztere offenbart sich beispielsweise in der Reaktion von Alkinen. So findet lediglich eine einfache Hydroesterifizierung zu α,β-ungesättigten Carbonsäureestern statt, die in einer formalen *cis*-Addition des Ameisensäureesters an die C–C-Mehrfachbindung besteht. Eine Folgereaktion unter erneuter Hydroesterifizierung der verbleibenden C–C-Doppelbindung kann nicht beobachtet werden.



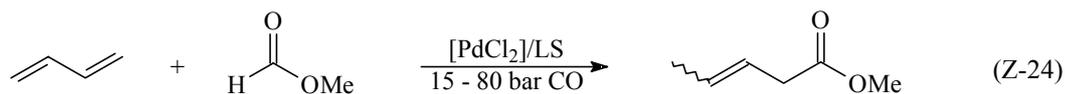


Eine Verknüpfung von *konjugierten Dienen* wie Butadien oder auch Isopren mit Ameisensäureestern gelingt dagegen erst bei der *Verwendung von Halogenwasserstoffen als Promotoren*. Im Unterschied zu den Reaktionen, die in Anwesenheit eines Alkohols unter 80 bar CO-Druck zur Bildung von Pentensäureestern führen (siehe Gl. Z-17), ist nun bereits bei niedrigem CO-Druck (< 20 bar) ein akzeptabler Umsatz zu beobachten. Höhere Ausbeuten werden jedoch bei einem CO-Druck von 80 bar erzielt. Darüber hinaus erweist es sich von Vorteil, auf zusätzlichen Alkohol im Reaktionsgemisch zu verzichten (Gl. Z-23).



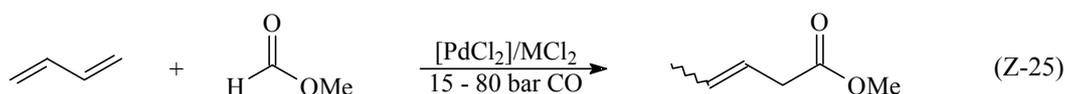
Bemerkenswert ist, daß mit wäßrigen Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren zum Teil bessere Resultate erhalten werden. Als nachteilig ist allerdings das korrosive Potential der Säuren HX anzusehen und im Falle von HI als Promotor ist die Säure in größerer Menge notwendig. Es wurden folglich alternative Wege gesucht, um eine Hydroesterifizierung von konjugierten Dienen mit Formiaten unter günstigeren Reaktionsverhältnissen durchzuführen.

Während mit Oxidationsmitteln als Promotoren anstelle von Säuren keine Erfolge erzielt werden konnten, erweisen sich klassische *Lewis-Säuren* wie TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, MoCl₅ oder AlCl₃ als geeignete Zusätze in der Palladium-katalysierten Umsetzung von Butadien mit Methylformiat (Gl. Z-24). So werden in Gegenwart von 1 mol-% PdCl₂ und 20 mol-% TiCl₄ innerhalb von 20 Stunden unter einem CO-Stützdruck von 60 bar 45 % des eingesetzten Butadiens zu 3-Pentensäuremethylestern umgesetzt. Es zeigte sich hierbei, daß lediglich katalytische Mengen der Lewis-Säuren nötig sind, und in einem direkten Vergleich mit HCl werden für Lewis-Säuren als Promotoren bisweilen bessere Resultate erhalten. Die Anwesenheit einiger Lewis-Säuren erlaubt auch eine *Hydroesterifizierung von Butadien oder Isopren bei einem niedrigen CO-Druck* unterhalb von 20 bar. Allerdings sind die Umsätze entsprechend vermindert.



LS = Lewis-Säure, z. B. TiCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 , MoCl_5 , AlCl_3

Die Katalysator-Zusammensetzung kann für praktische Anwendungen noch attraktiver gemacht werden, wenn anstelle der feuchtigkeitsempfindlichen Übergangsmetallchloride *Erdalkalisalze* verwendet werden. Diese unterstützen in gleichem Maße die Hydroesterifizierung (siehe Gl. Z-25) und zeichnen sich durch eine leichte Handhabung aus. Desweiteren zeigt sich, daß auf kostengünstige hydrathaltige Substanzen anstelle von teureren kristallwasserfreien Verbindungen zurückgegriffen werden kann, da Spuren von Wasser im Reaktionsgemisch einen fördernden Einfluß haben.



MCl_2 = beispielsweise MgCl_2 , CaCl_2

In weiteren Studien zur Verwendung von Lewis-Säuren als Aktivatoren in der Hydroesterifizierung konjugierter Diene sind *synergistische Wechselwirkungen bei der Kombination verschiedener Promotoren* zu beobachten. So verläuft die Reaktion in höheren Ausbeuten, wenn eine Kombination aus Lewis-Säure (TiCl_4 , MgCl_2) und HCl eingesetzt wird. Auch Kombinationen eines Erdalkalihalogenids (z. B. MgCl_2) mit einem Übergangsmetallchlorid (z. B. TiCl_4 , CuCl_2 , FeCl_3) zeigen einen positiven Effekt, und es können Pentensäuremethylester in Produktselektivitäten über 99 % erhalten werden. Je nach Art der Promotor-Kombination sind verschiedene Bedingungen wie hohe Reaktionstemperaturen und Zusätze wie Phosphane tolerierbar, die in Abwesenheit der Aktivatoren zu drastischen Ausbeute- oder Selektivitätseinbußen führen.

Untersuchungen zum *Ablauf der Hydroesterifizierung* lassen erkennen, daß eine C-H-Aktivierung von Methylformiat unwahrscheinlich ist und dieses lediglich als Veresterungsreagenz dient. Einer Palladium-Spezies ist die eigentliche Katalyse zuzusprechen, wobei in Einklang mit literaturbekannten Überlegungen dem nachfolgend gezeigten Hydrid-Zyklus der Vorzug vor anderen denkbaren Mechanismen gegeben wird. Der Zusatz von Säuren unterstützt die Bildung der geforderten Hydridopalladium-Zwischenstufe. Die Anwesenheit einer Lewis-Säure sollte dabei durch Koordination von Methylformiat an das

Lewis-saure Zentrum eine Aktivierung der Carbonylgruppe bewirken, was zu einer erhöhten Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms und damit einer begünstigten Estergruppenübertragung führt.

Abschließend ist festzuhalten, daß es im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelungen ist, neben einer Reihe von Hydroesterifizierungsreaktionen an C–C-Mehrfachbindungssystemen auch eine C–C-Verknüpfung von Methylformiat mit Butadien in guten Ausbeuten, mit hohen Selektivitäten und bei milden Bedingungen durchzuführen. Mit den vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten von Aktivatoren der Hauptgruppenelemente und/oder der Übergangsmetalle sowie mit Promotoren wie beispielsweise Brønsted-Säuren eröffnet sich ein weites Forschungsterrain, das gegebenenfalls spezifische Lösungen für besondere Anwendungen bereithält. Somit bietet die vorliegende Arbeit Ansatzpunkte für weitere Optimierungen und eingehende Studien, besonders auch hinsichtlich mechanistischer Aspekte.

