

6. Untersuchungen zu Palladium-Verbindungen als Katalysatoren - Teil I: Katalysen in Gegenwart von Phosphan-Liganden

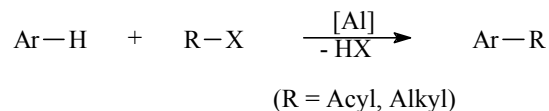
Die meisten organischen Umsetzungen beinhalten den einen oder anderen Reaktionsschritt, an dem Hauptgruppenelement- oder Metallverbindungen beteiligt sind. Bekannte Beispiele wie die Friedel-Crafts-,^[297] Grignard-,^[298] Wittig-^[299] oder Wurtz-Reaktion^[300, 301] verdeutlichen diesen Sachverhalt eindrucksvoll. Zunehmende Bedeutung erlangen jedoch Synthesestrategien, in denen Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden, wie beispielsweise in der Heck-Reaktion^[295], 302, 303] oder der Sharpless-Epoxidierung^[304] (vgl. Schema 14). Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von *Übergangsmetallverbindungen in der Synthese* auch komplizierter organischer Moleküle wie beispielsweise von Naturstoffen^[305, 306] oder in modernen Katalysmethoden wie Reaktionen in wäßrigem Medium^[302h, 307] werden in einer Reihe von Übersichten und Monographien zusammenfassend dargestellt.^[6, 7, 90, 308 - 311]

Eine besondere Rolle kommt dabei dem *Palladium* und seinen Verbindungen bei der Verwendung in der organischen Synthese zu. Hierzu bestehen mehrere Abhandlungen^[295, 296, 303, 312 - 316] und auch eine spezielle Datenbank,^[317] wobei vor allem die Vielseitigkeit der Einsatzmöglichkeiten beeindruckt. Die durch Palladiumverbindungen unterstützten oder katalysierten Reaktionen lassen sich mit den Begriffen Doppelbindungsisomerisierungen, Umlagerungen, Oxidations- und Reduktionsreaktionen, Hydrierungen, Kreuzkupplungen, Dimerisierungen und Oligomerisierungen, Cyclopropanierungen, Substitutions-, Additions- und Eliminierungsreaktionen sowie Carbonylierungen und Decarbonylierungsreaktionen recht umfassend angeben.^[6 - 8, 295, 296, 303, 312 - 317]

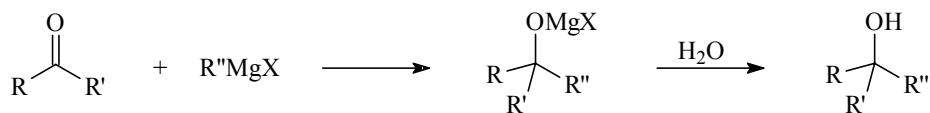
Hervorzuheben ist die ausgeprägte Verwendbarkeit von Palladiumverbindungen in C-C-Verknüpfungsreaktionen^[302, 303, 318] gerade unter Carbonylierungsbedingungen,^[6, 7, 319] die - wie bereits in der Einleitung bemerkt - auch in einigen industriellen Verfahren wie beispielsweise dem Wacker-Verfahren^[295a, 320] Anwendung finden. Damit sind für die vorliegende Arbeit zwei maßgebende Aspekte erfüllt. Zum einen stellt die Carbonylierung in Gegenwart von Palladium-Verbindungen eine Hydroesterifizierung von Butadien in Aussicht. Auf der anderen Seite ist mit Palladium ein Element gegeben, das als

Schema 14: Beispiele typischer organischer Reaktionen unter Beteiligung von Hauptgruppenelement- (Friedel-Crafts-, Grignard-, Wittig-, Wurtz-Reaktion) oder Übergangsmetallverbindungen (Heck-Reaktion, Sharpless-Epoxidierung)

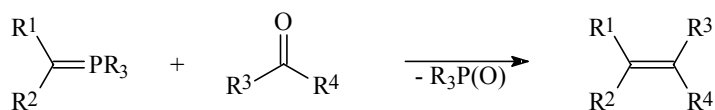
Friedel-Crafts-Reaktion:



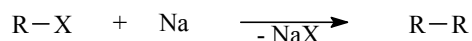
Grignard-Reaktion:



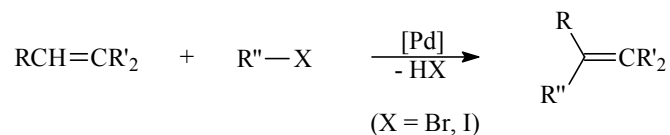
Wittig-Reaktion:



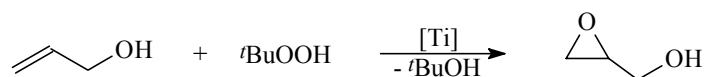
Wurtz-Reaktion:



Heck-Reaktion:



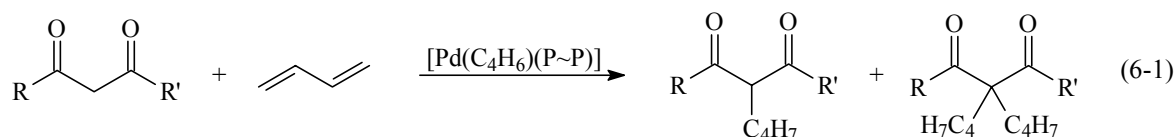
Sharpless-Epoxidierung:



Katalysatorkomponente in anderen großtechnischen Prozessen der chemischen Industrie bereits etabliert ist.^[321] Es sollen daher in den folgenden Kapiteln Untersuchungen beschrieben werden, in denen Palladiumverbindungen als Katalysatoren vornehmlich für die Umsetzung von C–C-ungesättigten Substraten mit Methylformiat eingesetzt werden.

6.1. Katalysen mit Palladium(0)-Komplexen in Gegenwart von Chelatliganden

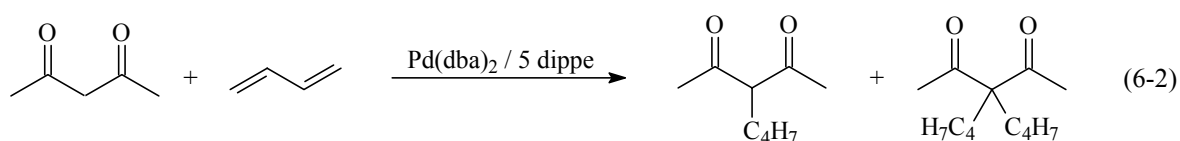
Eine aussichtsreiche Reaktion zur C–C-Verknüpfung unter Verwendung von Butadien als Substrat wurde von der Arbeitsgruppe um P. W. Jolly beschrieben. Darin tritt formal die Insertion von Butadien in eine C–H-Bindung einer 1,3-Diketo-Verbindung unter Palladium-Katalyse ein.^[322, 323] Als Katalysatoren werden Komplexe des Typs $[\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)(\text{P}\sim\text{P})]$ beschrieben, worin P~P ein Chelatphosphan des Typs $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ ($n = 2$: R = Cy, ⁱPr, ^tBu, Ph; $n = 3$: R = Cy, men) darstellt. Bevorzugt wurde $[\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)(\kappa^2\text{-dippe})]$ [dippe = 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan, ⁱPr₂PCH₂CH₂PⁱPr₂ **2**] eingesetzt (siehe Gl. 6-1).



6.1.1. C–C-Verknüpfung von Acetylaceton mit Butadien unter Pd(dba)₂/Phosphan-Katalyse

Eigene Untersuchungen zeigen, daß die aufwendigen Synthesen der Butadien-Komplexe,^[323, 324] die noch dazu wegen ihrer thermischen Labilität oberhalb von 0 °C schwierig zu handhaben sind, vermieden werden kann, wenn stattdessen das System Pd(dba)₂/P~P (dba = Dibenzylidenaceton) verwendet wird (Gl. 6-2). (Der Komplex Bis(dibenzylidenaceton)palladium Pd(dba)₂ ist eine gängige Ausgangsverbindung zur Darstellung von Pd(0)-Komplexen.^[325]) Dabei kann durch die Einwirkung des Chelatphosphans ein Intermediat vom Typ $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{P}\sim\text{P})]$ analog zu der strukturell charakterisierten Verbindung $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{dppe})]$ [dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan] angenommen werden.^[326] Wie die bereitwillige Reaktion von $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{dppe})]$ beispielsweise mit

Chloroform vermuten läßt, ist der Dibenzylidenaceton-Ligand sehr labil gebunden. Es kann also davon ausgegangen werden, daß sich für dippe (**2**) als Chelatligand in Gegenwart von Butadien während der Reaktion dieselbe katalytisch wirksame Spezies bildet wie bei Verwendung des Original-Katalysators $[\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)(\kappa^2\text{-dippe})]$. Allerdings konnten in den eigenen Untersuchungen unabhängig vom eingesetzten Katalysatortyp Umsätze zu C–C-verknüpften Produkten erst bei erhöhten Temperaturen ($> 40\text{ }^\circ\text{C}$) erzielt werden, während gemäß Literaturangaben mit $[\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)(\kappa^2\text{-dippe})]$ bereits bei Raumtemperatur unter sonst analogen Reaktionsbedingungen vollständiger Umsatz erfolgen sollte.^[322a]

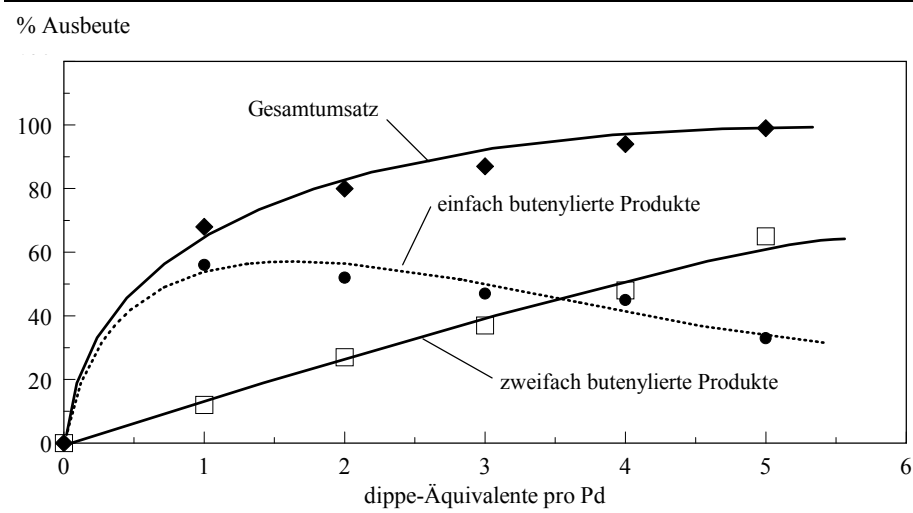


Zur Erzielung eines optimalen Umsatzes erweist sich für das Katalysatorsystem $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{dippe}$ ein Ligand/Palladium-Verhältnis über 2 : 1 am günstigsten (vgl. Abb. 11). Dabei ist ein Ligand/Palladium-Verhältnis über 4 : 1 zu bevorzugen, um nach beendeter Reaktion Zersetzungsreaktionen der Palladium-Spezies, die bei niedrigen Ligand/Palladium-Verhältnissen durch Abscheidung von elementarem Palladium auftreten, zu unterdrücken.

Die Ergebnisse, die exemplarisch mit Acetylaceton und Butadien als Substrate durchgeführt wurden, unterscheiden sich hinsichtlich der Produktverteilung kaum von denjenigen, die mit dem entsprechenden Butadienpalladium-Komplex erzielt wurden. Stets treten mono- und dibutenylierte Acetylaceton-Derivate auf, deren Verhältnis sich zueinander durch Variation des Eduktverhältnisses beeinflussen läßt (Gl. 6-3). So bilden sich in Gegenwart eines *Überschusses Acetylaceton* nahezu ausschließlich monobutenylierte Produkte, wobei jedoch die Umsatzrate erheblich vermindert ist. Die Ausbeute an C–C-verknüpftem Produkt liegt in diesem Experiment bei 72 %, während ein Vergleichsversuch mit einem Butadien/Acetylaceton-Verhältnis in Anlehnung an die Literaturvorschrift von etwa 3 : 1 vollständigen Umsatz liefert. Bei Verwendung eines *großen Überschusses Butadien* erhält man sowohl einfach als auch zweifach butenylierte Produkte. Eine Begünstigung der Bildung zweifach butenylierter Verbindungen kann im Vergleich mit dem Standardexperiment (Butadien/Acetylaceton-Verhältnis $\approx 3 : 1$) nicht erkannt werden. Vielmehr scheint beim Vorhandensein einer übermäßigen Menge an Butadien die Bildung zweifach butenylierter Produkte leicht gehemmt, während zusätzlich Dimere und Oligomere des Butadiens entstehen (siehe Gl. 6-3).

Deutlicher ändert sich die Produktverteilung bei *Verwendung von 1,3-Bis(diisopropylphosphino)propan* [dipp, (**3**)]. Mit diesem Chelatphosphan werden unter Standardbedingungen (Butadien/Acetylaceton-Verhältnis $\approx 3 : 1$) nahezu ausschließlich bisbutenylierte Produkte bei vollständigem Umsatz erhalten, während bei einem umgekehrten

Abb. 11: Einfluß des Ligand/Palladium-Verhältnisses auf Umsatz und Produktselektivität bei der C–C-Verknüpfung von Acetylaceton mit Butadien in Gegenwart von Pd(dba)₂/dippe

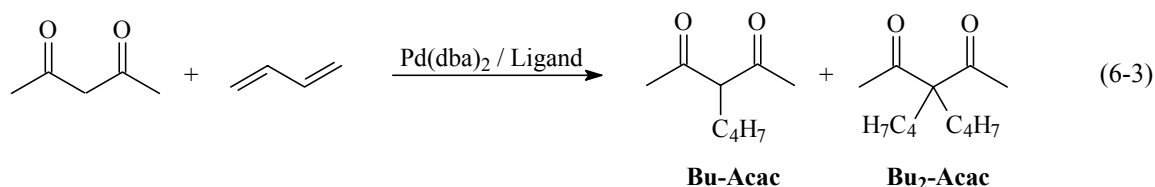


Substratverhältnis monobutenylierte Produkte mit einer Selektivität von 94 % bei einem Umsatz von 98 % nachgewiesen werden können (Gl. 6-3). Insgesamt treten unter Pd(dba)₂-Katalyse in Gegenwart von **3** auch gute Umsatzzraten bei einem Ligand/Palladium-Verhältnis von 1 : 1 auf, wobei wiederum überwiegend zweifach butenylierte Produkte entstehen. Darüber hinaus wird in erheblichen Mengen ein nicht näher untersuchtes Nebenprodukt nachgewiesen, welches vermutlich durch Telomerisierung von Butadien mit Acetylaceton gebildet wird.²¹⁾

Im Hinblick auf den Butenyl-Rest der Produkte wird jeweils eine Mischung verschiedener Isomere erhalten, die sich in ihrem Verhältnis zueinander nur unwesentlich von der Mischung unterscheidet, die mit dem definierten Butadien-Komplex nach P. W. Jolly und N. Koke^[322a] erhalten wird. Darin finden sich die ursprünglichen Butadieneinheiten terminal oder an einem internen Kohlenstoffatom verknüpft mit dem 1,3-Diketon. Die verbleibende C–C-Doppelbindung kann im Produkt endständig angeordnet sein oder intern unter Vorliegen von *cis*- und *trans*-Isomeren (vgl. Schema 15), wobei die bisbutenylierten Verbindungen eine gemischte Substituentenverteilung und damit größere Zahl an möglichen Produktisomeren aufweisen können. Die butenylierten Acetylacetone oder deren Hydrierungsprodukte (3-Butylacetylaceton bzw. 3,3-Bisbutylacetylaceton) wurden in einzelnen Fällen durch

²¹⁾ Zur Bildung von Telomerprodukten aus zwei (oder mehr) Einheiten Butadien und wenigstens einem weiteren Substrat sind verschiedene Arbeiten publiziert. Ein früher Übersichtsartikel von J. Tsuji, der auch mechanistische Aspekte zur Bildung von Telomeren beinhaltet, ist bereits 1973 erschienen.^[327]

Vergleich mit authentischen Proben spektroskopisch identifiziert.^[328] Weitere Nachweise erfolgten durch Vergleich der Retentionszeiten und Fragmentierungsmuster in GC/MS-Messungen der erhaltenen Proben.

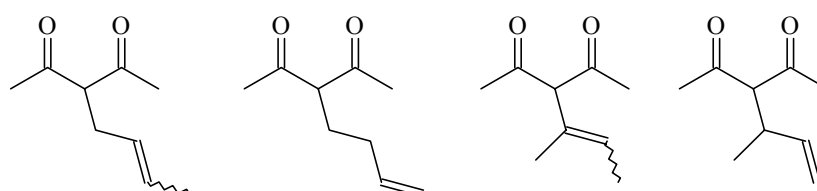


Hacac/C ₄ H ₆	Ligand	Pd/Lig.	Temp.	Umsatz ¹⁾	Bu-Acac ¹⁾	Bu ₂ -Acac ¹⁾
3 : 1	<i>dippe</i> (2)	1 : 5	60 °C	72 % ²⁾	56 % ²⁾	-
1 : 5	<i>dippe</i> (2)	1 : 5	60 °C	98 %	47 %	50 %
<i>1 : 3</i>	<i>dippe</i> (2)	<i>1 : 5</i>	60 °C	99 %	37 %	61 %
<i>1 : 3</i>	<i>dippe</i> (2)	<i>1 : 5</i>	80 °C	98 %	33 %	64 %
1 : 3	<i>dippe</i> (2)	1 : 1	80 °C	72 %	55 %	16 %
1 : 3	<i>dipp</i> (3)	1 : 1	80 °C	70 %	8 %	43 %
1 : 3	<i>dipp</i> (3)	1 : 5	80 °C	99 %	< 1 %	98 %
3 : 1	<i>dipp</i> (3)	1 : 5	80 °C	98 % ²⁾	92 % ²⁾	5 % ²⁾

Standardeinträge kursiv markiert; ¹⁾bezogen auf Hacac; ²⁾bezogen auf C₄H₆.

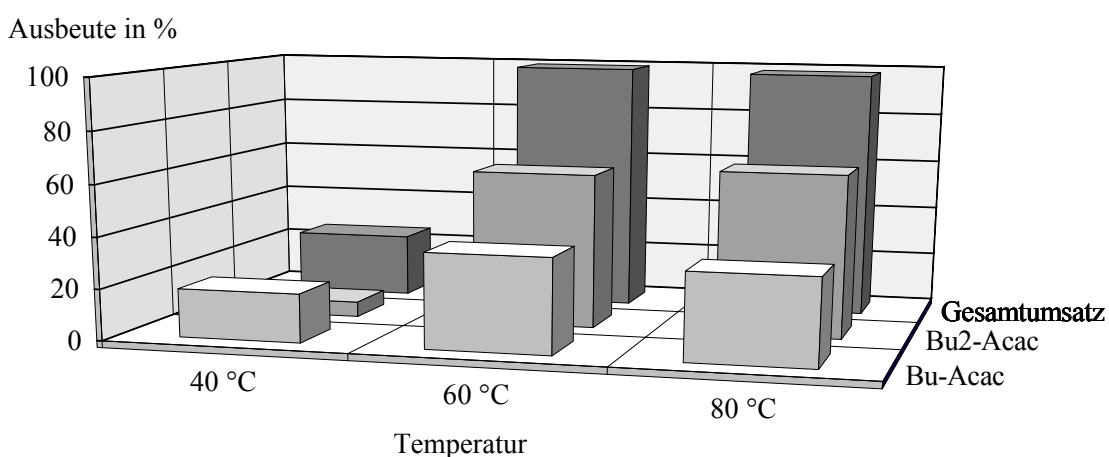
Durch Variation der Reaktionstemperatur können deutliche Unterschiede hinsichtlich der Produktselektivitäten bemerkt werden (vgl. Abb. 12). Bei niedrigen Temperaturen entstehen bevorzugt monobutenylierte Produkte in bis zu 98 %-iger Selektivität. Allerdings geht der Umsatz mit sinkender Temperatur enorm zurück, so daß bei 40 °C nur noch 25 % Acetylaceton butenyliert werden, während bei 80 °C innerhalb von 20 Stunden nahezu

Schema 15: Mögliche Produktisomere bei der katalytischen C–C-Verknüpfung von Butadien mit Acetylaceton am Beispiel der einfach butenylierten Produkte

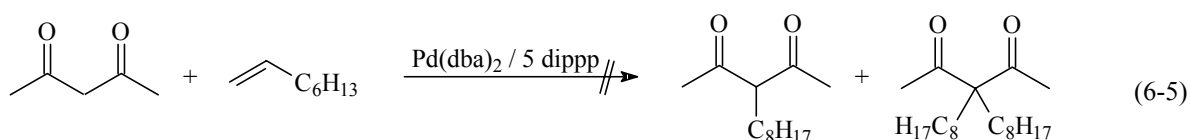
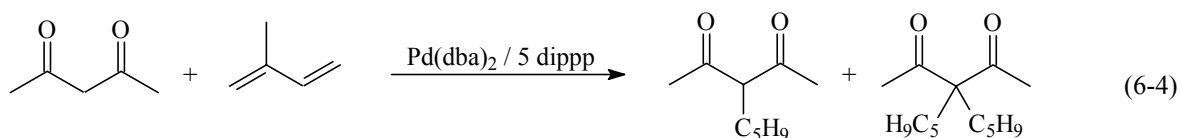


vollständiger Umsatz erreicht wird. Im letzteren Fall erhält man überwiegend zweifach butenylierte Produkte in Selektivitäten über 60 %.

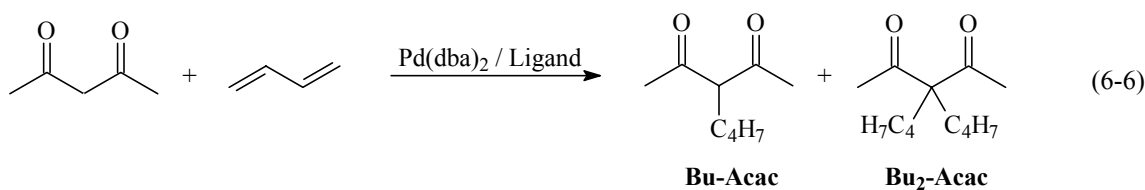
Abb. 12: Einfluß der Reaktionstemperatur auf Umsatz und Produktselektivität bei der C–C-Verknüpfung von Acetylaceton mit Butadien in Gegenwart von Pd(dba)₂/dippe (Bu-Acac, Bu₂-Acac = einfach bzw. zweifach butenyliertes Produkt)



In wenigen Screening-Versuchen sollte die Übertragbarkeit der Reaktion auf andere olefinische Substrate getestet werden. Dabei kamen mit Isopren ein weiteres Dien und mit Octen ein einfaches Olefin zum Einsatz. Während für Isopren als Substrat erwartungsgemäß entsprechende Produkte erhalten werden konnten (Gl. 6-4; Umsatz: 94 %), war bei Verwendung von 1-Octen als olefinisches Substrat keine Reaktion zu erkennen (Gl. 6-5). Scheinbar ist die Anwendbarkeit der Reaktion durch die Wahl des olefinischen Substrats eingeschränkt und bedarf mit dem vorliegenden Katalysatorsystem Pd(dba)₂/P~P eines konjugierten Diens.



In einer weiteren Testreihe wurde der Einfluß der stabilisierenden Liganden untersucht. Neben dem höheren Homologen dippp (**3**), welches ähnliche Resultate wie dippe (**2**) selbst ergibt (siehe oben, Gl. 6-3), wurden die gebräuchlichen und weniger basischen phenylsubstituierten Vertreter von Bisphosphanen in der Katalyse verwendet. Dabei kamen die Verbindungen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ [$n = 1$ (dppm), 2 (dppe), 3 (dppp)] sowie auch Triphenylphosphan als Vertreter eines Monophosphans sowie N,N,N',N' -Tetramethylethyldiamin (TMEDA) als Vertreter eines chelatisierenden N-Donorliganden zum Einsatz (siehe Gl. 6-6).



Ligand	Pd/Lig.	Temp.	Umsatz	Acac	
				Bu-Acac	Bu ₂ -Acac
<i>dippe (2)</i>	1 : 5	80 °C	98 %	33 %	64 %
<i>dippp (3)</i>	1 : 5	80 °C	99 %	< 1 %	98 %
dippp (3)	1 : 1	80 °C	70 % ¹⁾	8 %	43 %
dppm	1 : 1	80 °C	98 % ¹⁾	-	44 %
dppe	1 : 1	80 °C	95 % ¹⁾	-	38 %
dppp	1 : 1	80 °C	98 % ¹⁾	-	32 %
dppe	1 : 2	80 °C	58 %	15 %	32 %
TMEDA	1 : 1	80 °C	Spuren	-	-
PPh ₃	1 : 2	80 °C	Spuren	-	-
PPh ₃	1 : 10	80 °C	65 % ¹⁾	-	45 %
dppe	1 : 1	50 °C	11 %	-	9 %
dppp	1 : 1	50 °C	51 % ¹⁾	-	40 %
dppe	1 : 5	50 °C	-	-	-
<i>dippe (2)</i>	1 : 5	50 °C	99 %	31 %	67 %

Hacac/C₄H₆ ≈ 1 : 3; Standardeinträge sind kursiv markiert; ¹⁾ Nebenprodukt: wahrscheinlich Telomer aus Butadien und Acetylaceton

Für die phenylsubstituierten Chelatphosphate konnte bereits bei einem Palladium/Ligand-Verhältnis von 1 : 1 ein hoher Umsatz von jeweils über 90 % nachgewiesen werden. Als Produkte wurden in 32 bis 44 %-iger Ausbeute lediglich die zweifach

butenylierten Acetylaceton-Verbindungen identifiziert. Als mengenmäßig am meisten vorhandenes Nebenprodukt wurde eine Verbindung nachgewiesen, bei der es sich wahrscheinlich um ein Telomerisierungsprodukt von Butadien und Acetylaceton handelt (siehe Fußnote²¹). Diese Verbindung ist auch schon bei der Verwendung von **3** gebildet worden, wenn der Chelatligand stöchiometrisch zum Palladium-Komplex (Ligand/Palladium = 1 : 1) eingesetzt wurde. Im Fall des phenylsubstituierten Derivats dppe konnte die Bildung dieses Nebenprodukts wie schon bei den alkylsubstituierten Chelatphosphanen dippe (**2**) und dipp (**3**) unterdrückt werden, wenn das Ligand/Palladium-Verhältnis höher gewählt wurde (hier: 2 : 1). Dabei werden mono- und bisbutenylsubstituierte Acetylaceton-Derivate in einem Verhältnis von etwa 1 : 2 erhalten, allerdings unter Rückgang des Gesamtumsatzes auf 58 %.

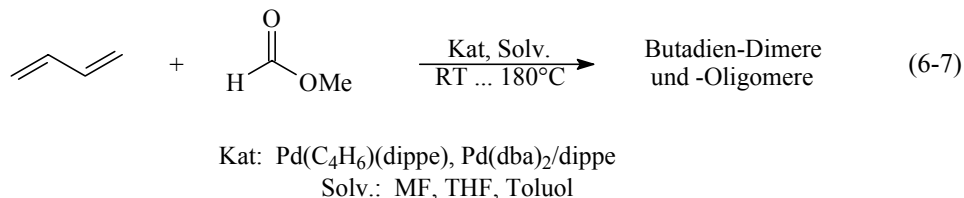
Mit TMEDA als Zusatz in der Palladium-assistierten C–C-Verknüpfungsreaktion von Butadien mit Acetylaceton konnten keine Produkte nachgewiesen werden. Für Triphenylphosphan wurde unter ähnlichen Bedingungen zunächst ebenfalls kein Umsatz erzielt. Wird der Phosphanligand jedoch im Überschuß eingesetzt (Ligand/Palladium = 10 : 1), so können unter sonst analogen Bedingungen 65 % des Acetylacetons umgesetzt werden. Dabei werden nur zweifach butenylierte Produkte in 45 % Ausbeute neben deutlich erkennbaren Anteilen des angenommenen Telomer-Nebenprodukts gebildet.

In den geschilderten Experimenten zur Variation der Liganden waren Änderungen hinsichtlich der Umsatzrate oder der Produktselektivität (einfach oder zweifach butenylierte Produkte) vordergründig. Eingehende Untersuchungen zur Abhängigkeit der Regioselektivität der C–C-Verknüpfungen von den eingesetzten Liganden wurden nicht unternommen. Jedoch zeigen in diesem Zusammenhang unter anderem Arbeiten zur allylischen Alkylierung,^[329] wie wichtig die Ligandensphäre zur Steuerung der Regio- und auch Enantioselectivität ist.^[330]

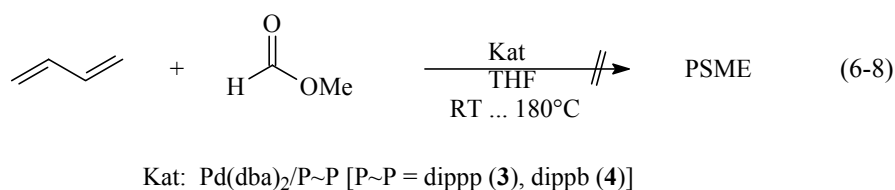
6.1.2. Untersuchungen zur Umsetzung von Butadien mit Methylformiat unter Pd(dba)₂/dippe- und [Pd(η²-C₄H₆)(κ²-dippe)]-Katalyse

Die bisher geschilderten und die in der Literatur^[322] beschriebenen Resultate zur Reaktion von Butadien mit Acetylaceton ermutigen dahingehend, Versuche zur Kupplung von Butadien mit *Methylformiat* zu versuchen. Doch weder mit dem Katalysatorsystem Pd(dba)₂/dippe noch mit dem Butadien-Komplex [Pd(η²-C₄H₆)(κ²-dippe)] wurde eine vergleichbare C–C-Verknüpfung beobachtet (Gl. 6-7). Die Reaktionen, die bei Temperaturen

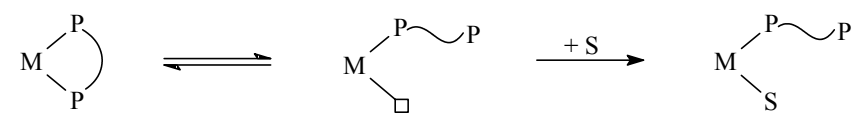
von 40 bis 185 °C und in verschiedenen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Toluol oder gar in Methylformiat durchgeführt wurden, lieferten lediglich Dimere und Oligomere des Butadiens, vornehmlich Vinylcyclohexen und Cyclooctadiene.



Möglicherweise erschwert in diesem Fall die feste κ^2 -Koordination des dippe-Liganden eine Umsetzung. Höhere Flexibilität und damit eine labilere κ^2 -Anordnung mit der Möglichkeit zum Übergang in einen κ^1 -gebundenen Modus würde vorhandenem Substrat (S) eine freie Koordinationsstelle zur Anlagerung an das Übergangsmetallzentrum (M) bieten (vgl. Schema 16). Solche κ^2, κ^1 -Übergänge werden besonders bei den höheren Homologen der analogen Phenyl-substituierten Chelatphosphane wie 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan [dppp, Ph₂P(CH₂)₃PPh₂] oder 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan [dppb, Ph₂P(CH₂)₄PPh₂] diskutiert.^[331, 332] Um die Basizität der Donorzentren zu erhalten, wurden Versuche mit den dippe-Homologen dippip [1,3-Bis(diisopropylphosphino)propan, ⁱPr₂P(CH₂)₃PⁱPr₂, **3**] und insbesondere mit dippb [1,4-Bis(diisopropylphosphino)butan, ⁱPr₂P(CH₂)₄PⁱPr₂, **4**] durchgeführt. Allerdings konnten auch in diesen Experimenten keine gewünschten Produkte (Pentensäuremethylester) nachgewiesen werden (Gl. 6-8).²²⁾



Schema 16: Anlagerungsmöglichkeit von Substrat (S) bei κ^2 - κ^1 -Übergang eines Chelatphosphans P~P

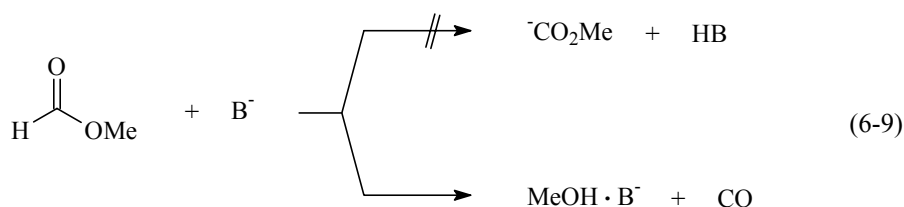


²²⁾ Zu entsprechenden Untersuchungen mit phenylsubstituierten Phosphanliganden sei auf die nachfolgenden Abschnitte 6.2. und 6.3. verwiesen.

6.1.3. Diskussion der Umsetzungen von Butadien mit Acetylaceton beziehungsweise Methylformiat

Der Grund für die unterschiedliche Reaktivität von Butadien gegenüber Methylformiat im Vergleich zu Acetylaceton als Substrat ist wahrscheinlich in der stark verschiedenen *C-H-Acidität* der beiden Verbindungen zu suchen. Bei Acetylaceton handelt es sich um eine Verbindung mit aktivierter Methylen-Einheit, das heißt um eine verhältnismäßig stark C-H-acide Komponente.^[333] Die weiteren Substrate, die in den zitierten Arbeiten von P. W. Jolly und Mitarbeitern verwendet wurden, weisen jeweils ähnlich aktivierte CH-Gruppierungen auf. Diese sollten zu einer Aktivierung durch das in Gegenwart von dippe stark Lewis-basische Palladium-Zentrum neigen, was auch durch entsprechende mechanistische Untersuchungen gestützt wird.^[322b, c] Andere Arbeiten, die C-C-Verknüpfungen von Olefinen, Allylverbindungen oder Dienen mit aktivierten Methyleinheiten in Gegenwart von Palladium-Katalysatoren beschreiben, sind schon vor mehreren Jahren beschrieben worden.^[334 - 336]

Im Gegensatz zu Acetylaceton finden sich in der Literatur keine Angaben zu einer C-H-Acidität von Methylformiat. Vielmehr sprechen die *Bindungsdissoziationsenergien*, die für Methylformiat ermittelt wurden, eher für die Spaltung der Esterbindung HC(O)–OMe als für die Aktivierung einer C–H-Bindung [$E_{\text{Dissoz}}(\text{HCO–OMe}) = 346.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;^[337] $E_{\text{Dissoz}}(\text{H–CO}_2\text{Me}) = 397.8$ ^[338] bzw. $427.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]^[339]. Im Hinblick auf eine *H-Abstraktion* ist der Wert der Bindungsdissoziationsenergie für die Spaltung der Formyl-C–H-Einheit [$E_{\text{Dissoz}}(\text{H–CO}_2\text{Me}) = 427.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] zwar geringfügig kleiner als der Wert, der für die Spaltung einer C–H-Bindung der Methylgruppe berichtet wird [$E_{\text{Dissoz}}(\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{–H}_{\text{anti}} \text{ bzw. } \text{syn}) = 430.4 \text{ bzw. } 470.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]²³⁾.^[339] Versuche zur Erzeugung von CO_2R^- -Anionen durch Gasphasenreaktionen von Formiaten mit Basen (B^-) führten allerdings stets zur Zersetzung der Formiate unter Bildung von $\text{ROH} \cdot \text{B}^-$ und Kohlenmonoxid (Gl. 6-9).^[340]



²³⁾ Bei der Abspaltung eines H-Atoms aus der Methylgruppe von HCO_2Me ist zu unterscheiden, ob die Methylgruppe in syn- oder anti-Stellung zur Carbonylfunktion angeordnet ist. Folglich resultieren zwei Werte für die Dissoziationsenergien.

In den Versuchen zur Abstraktion von H^+ aus Methylformiat unter Erzeugung von Carbanionen ist allerdings noch eine Dipol-Stabilisierung durch das α -Heteroatom zu berücksichtigen. Diese begünstigt bei thermodynamischer Sichtweise vorwiegend die Bildung von Produkten, die an der *Methylgruppe* eine C–H-Aktivierung erfahren.^[341] Andererseits erscheint eine kinetische Aktivierung der Formyl-C–H-Einheit plausibel. Das kinetisch erhaltene Carbanion $^-CO_2Me$ wäre jedoch eher als loser Komplex von Methanolat und Kohlenmonoxid, also als " $MeO^- \cdot CO$ ", zu formulieren. Eine daraus zu erwartende Abspaltung von Kohlenmonoxid stellt energetisch keine Barriere dar^[341] und untermauert die Ergebnisse gemäß Gleichung 6-9.

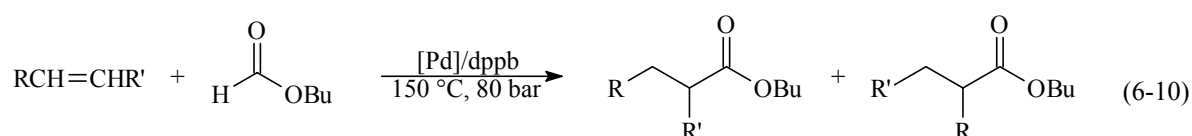
Die geschilderten energetischen Betrachtungen sind darüber hinaus konsistent mit den im Kapitel 1 genannten Umsetzungen von $[MCl(PMe_3)_3]$ mit Methylformiat zu den entsprechenden Methoxycarbonyl-Komplexen $[MCl(H)(CO_2Me)(PMe_3)_3]$ des Iridiums und Rhodiums.^[69, 70] Man kann davon ausgehen, daß das durch C–H-Aktivierung von Methylformiat kinetisch erzeugte CO_2Me -Fragment durch die Koordination an das Übergangsmetallfragment stabilisiert wird. Aus der Reaktivität beziehungsweise der thermischen Instabilität von $[MCl(H)(CO_2Me)(PMe_3)_3]$ kann die bereits erwähnte thermodynamische Labilität des formal anionischen $^-CO_2Me$ -Liganden gegenüber einer Spaltung in Kohlenmonoxid und Methanolat abgeleitet werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Reaktivität von Butadien gegenüber Acetylaceton in Gegenwart des Katalysatorsystems $Pd(dba)_2/P\sim P$ vermutlich in der ausgeprägten C–H-Acidität der 1,3-Diketoverbindung begründet liegt. Im Fall von Methylformiat als Substrat dagegen kommt es vielmehr zu einer Spaltung von Methylformiat in Methanol als zu einer C–H-Addition von Methylformiat an Butadien. Als Produkte des Butadiens werden folglich nur Dimere und Oligomere nachgewiesen. Eine Verbesserung zugunsten gewünschter C–C-verknüpfter Produkte kann in diesem Fall auch nicht durch Variation verschiedener Reaktionsparameter erzielt werden.

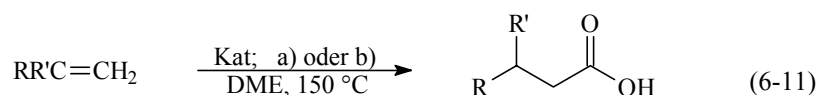
Der Einsatz von dipp (3) oder dippb (4) als "labilere" Liganden in der Koordinationssphäre des katalytisch aktiven Palladiums induziert ebenfalls keine Bildung von Pentensäuremethylestern durch formale C–H-Addition von Methylformiat an Butadien. Daß die angestrebten κ^2, κ^1 -Übergänge bei den analogen phenylsubstituierten Chelatphosphanen dppp oder dppb durchaus von Vorteil sein können, erwies sich bei der Verwendung von dppb als Ligand in der Carboxyfunctionalisierung von Olefinen mit Ameisensäure oder auch Oxalsäure (siehe unten). Versuche in Anlehnung an diese Veröffentlichungen waren Gegenstand von Untersuchungen, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

6.2. Katalysen mit Palladium(II)-Komplexen in Gegenwart von Chelatliganden

In einem Beitrag zur Hydroesterifizierung von Olefinen (vornehmlich von Styrol-Derivaten) mit *n*-Butylformiat haben I. J. B. Lin und H. Alper den Einfluß von Phosphanliganden in diesen Palladium-katalysierten Reaktionen untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß bei Verwendung von 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan dppb gegenüber einzähnigen Phosphanliganden PR₃ (R = OPh, Ph, Bu) gemäß Gleichung 6-10 nicht nur höhere Produktausbeuten erhalten werden, sondern auch die Regioselektivität hin zu linearen Carbonsäureestern verbessert wird. Der Einsatz des homologen Chelatphosphans 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan dppe zeigt dagegen inhibierende Wirkung, die vermutlich auf die guten chelatisierenden Koordinationseigenschaften zurückzuführen sind.^[342]



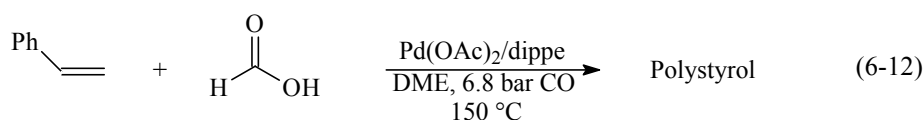
In späteren Arbeiten aus der Gruppe um H. Alper werden die Carboxylierung von Alkenen mit Ameisensäure oder auch Oxalsäure beschrieben, die bei überraschend milden Druckverhältnissen ablaufen (Gl. 6-11).^[343, 344] ²⁴⁾ Wesentlicher Bestandteil des wirksamen katalytischen Systems scheint auch darin das eingesetzte Chelatphosphan dppb zu sein. Ein Vergleichsexperiment mit dippe (**2**) anstelle von dppb zeigt, daß bei Verwendung des stärker chelatisierenden und basischen Bisphosphans die Reaktion mit Ameisensäure zur Polymerisation des eingesetzten Styrols führt (Gl. 6-12).



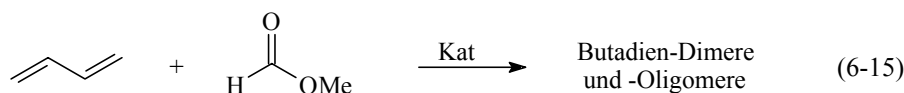
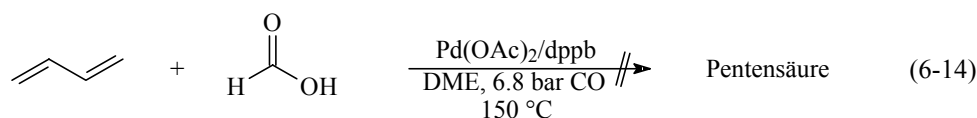
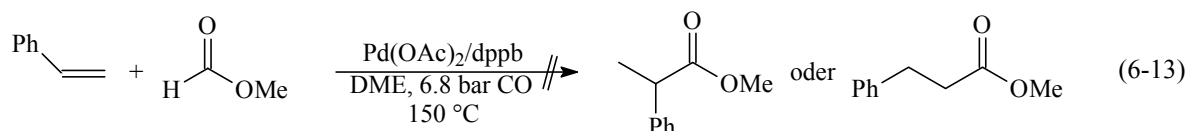
Kat: Pd(OAc)₂/dppb, Pd(OAc)₂/dppb/PPh₃
 a) + HCO₂H, 6.8 bar CO
 b) + (CO₂H)₂, 20 bar CO

²⁴⁾ Ein aktueller Beitrag beschreibt die Hydrocarboxylierung von Styrol mit Oxalsäure, wobei überwiegend das *iso*-Produkt 2-Phenylpropansäure in Selektivitäten von 83 - 99 % gebildet wird. Als Katalysator wird von Palladium-Verbindungen ausgegangen, die einen S,N-chelatisierenden *ortho*-Aminoarenthiolat-Liganden tragen.^[345]

aber:



Die geschilderte Reaktion von Ameisensäure mit Olefinen in Gegenwart von Palladium/dppb-Verbindungen war jedoch Anlaß, entsprechende Untersuchungen mit Methylformiat und/oder Butadien zu beginnen. Analog zu den Literaturexperimenten wurden Versuche mit Methylformiat anstelle von Ameisensäure oder mit Butadien anstelle des Alkens durchgeführt. Im ersten Fall, der Reaktion von Methylformiat mit Styrol, konnte der Methylester der gewünschten 3-Phenylpropionsäure nicht nachgewiesen werden. Auch das entsprechende Regioisomer, 2-Phenylpropionsäuremethylester, wird nicht gebildet (Gl. 6-13). Im zweiten Fall, der Umsetzung von Ameisensäure mit Butadien, werden lediglich Dimere und Oligomere des Butadiens als Reaktionsprodukte erkannt. Hinweise auf die Bildung von Pentensäuren fehlen (Gl. 6-14). Entsprechend führen Reaktionen von Butadien mit Methylformiat zu keinen Hydroesterifizierungsprodukten des Butadiens. Dabei war auch mit anderen Chelatphosphanen kein erwartetes Produkt in den Katalyselösungen nachzuweisen. Lediglich die Bildung von Butadienoligomeren und -polymeren konnte beobachtet werden (Gl. 6-15).

Kat: Pd(OAc)₂/P~P

P~P: dppe, dppp, dppb, dippe (2), dippp (3), dippb (4)

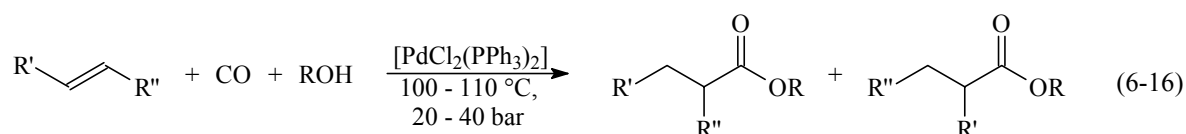
Experimente, die zur Herabsetzung der Oligomerisierungstendenz von Butadien bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt wurden, ergaben ebenfalls keine Hinweise auf die Bildung von Pentensäuremethylestern; lediglich die Menge an Oligomeren war

erwartungsgemäß gesunken. Bei einem höherem Kohlenmonoxid-Stützdruck von 20 beziehungsweise 40 bar, der möglicherweise im ersten Schritt eine Carbonylierung von Butadien begünstigen und nachfolgend durch Reaktion mit Methylformiat den gewünschten Ester ergeben sollte, konnten gleichermaßen keine Anhaltspunkte für die Bildung von Pentensäuremethylestern gefunden werden. Eine Beeinflussung zugunsten von Butadien/Methylformiat-Kupplungsprodukten konnte auch durch die Wahl anderer Lösungsmittel nicht erreicht werden.

Möglicherweise sind die Gründe dafür, daß keine Hydroesterifizierung von Butadien stattfindet, in einem insgesamt zu niedrigen Kohlenmonoxid-Stützdruck zu sehen. So berichten I. J. B. Lin und H. Alper für ihre frühen Hydroesterifizierungsreaktionen von Alkenen mit Formiaten, daß ein Mindestdruck von 50 bar, besser 60 bar anzuwenden ist (vgl. hierzu Gl. 6-10).^[342] Doch in einem weiteren Versuch zur Umsetzung von Butadien mit Methylformiat, der unter ähnlich drastischen Bedingungen durchgeführt wurde, konnten lediglich Spuren von Hydroesterifizierungsprodukten nachgewiesen werden.

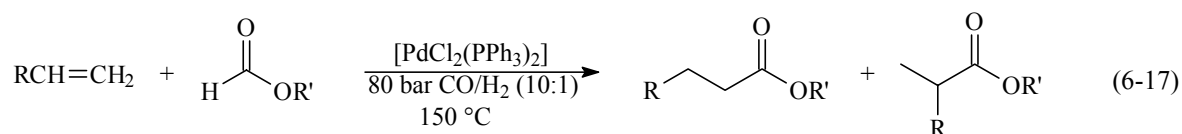
6.3. Katalysen mit Palladium(II)-Komplexen in Gegenwart von einzähnigen Phosphanen

Neuere Veröffentlichungen berichten von Hydroalkoxycarbonylierungen von Alkenen in Gegenwart von $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ unter recht milden Bedingungen. Diese Experimente, die ihr Vorbild in ähnlichen, frühen Reaktionen von J. F. Knifton haben,^[346] wurden bei etwa 100 °C und unter 40 bar Kohlenmonoxid-Druck durchgeführt (Gl. 6-16).^[290, 347]

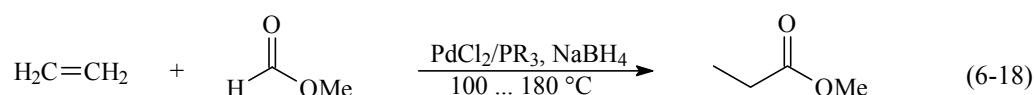


Während die Arbeitsgruppe um Ph. Kalck die Carboxylierung natürlich vorkommender Allyl- und Propenylbenzole sowie von Monoterpenen untersuchte,^[347] legte die taiwanesisische Gruppe um I. J. B. Lin den Einfluß von molekularem Wasserstoff und seine Auswirkung auf Umsatz und Regioselektivität dar. Desweiteren wurden die Untersuchungen auf analoge *Hydroesterifizierungen* ausgedehnt, die in Gleichung 6-17 gezeigt sind. Dabei zeigte sich, daß deutlich höhere Temperaturen und Drücke (150 °C und 80 bar CO/H₂-Stützdruck) nötig sind. Der begünstigende Effekt von Wasserstoff wird in der Bildung von Pd-H₂-Spezies

gesehen, die die formale oxidative Addition von Formiat an das Palladiumzentrum unter Bildung von Hydrido(alkoxycarbonyl)-Zwischenstufen fördern sollen.^[290]

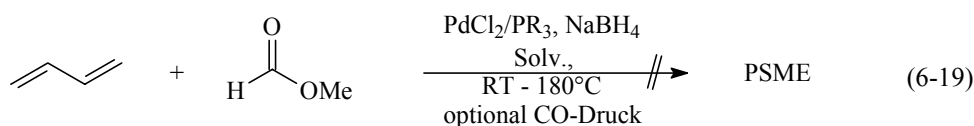


Einen wesentlichen Schritt hin zu mildereren Druckverhältnissen bewirkt der Einsatz von einer Hydrido(chloro)palladium-Verbindung als Katalysator, die sich *in situ* aus dem entsprechenden Dichloro-Komplex und Natriumborhydrid NaBH₄ erzeugen läßt. Mit diesem Katalysatorsystem kann relativ effizient eine Hydroesterifizierung von Ethen durchgeführt werden (Gl. 6-18). Das Bemerkenswerte an der zuletzt genannten Reaktion ist, daß sie die erste (und bislang auch einzige) *Palladium*-katalysierte Hydroesterifizierung eines Olefins mit einem Formiat in *Abwesenheit* von Kohlenmonoxid ist.^[49]



Wegen der milden Reaktionsbedingungen der Hydroalkoxycarbonylierung nach Gleichung 6-16, der Nutzung von Methylformiat als Hydroesterifizierungsreagenz (Gl. 6-17, 6-18) und der Verwendung recht einfacher Katalysatorsysteme war die Frage, ob die genannten Reaktionen auf die Substratkombination Butadien/Methylformiat übertragbar sind.

Entsprechende Versuche zur katalytischen Hydroesterifizierung von Butadien in Anlehnung an die Kupplungsreaktion von Ethen mit Methylformiat führten allerdings nicht zum Erfolg. Dabei konnte weder durch eine breite Variation der Phosphor-Donorliganden noch durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel eine Hydroesterifizierung von Butadien beobachtet werden. Erwünschte Produkte sind höchstens in Spuren nachzuweisen. Es tritt überwiegend eine Oligomerisierung von Butadien ein, und in einzelnen Fällen kann auch das Vorhandensein von Telomeren wie Nonadiensäuremethylester in Spuren durch GC/MS-Analyse festgestellt werden (vgl. Gl. 6-19).



PR₃: PMe₃, PEt₃, PBu₃, PCy₃, PiPr₃, PPh_iBu₂, PPh₃, P(OEt)₃
Solv.: MF, MeOH, THF, DMF

Ein Temperatureffekt äußerte sich lediglich in bezug auf die Bildung von Nebenprodukten (Dimere, Oligomere), wobei bei niedrigerer Temperatur erwartungsgemäß weniger Butadienoligomere ermittelt wurden. Eine Begünstigung hinsichtlich der gewünschten Produktklasse (PSME) konnte auch durch Reaktionsführungen bei hohen Temperaturen bis 180 °C oder in Gegenwart von Kohlenmonoxid-Druck nicht erzielt werden.

6.4. Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Untersuchungen zur Hydroesterifizierung von Butadien beschrieben, die ihr Vorbild in ähnlichen, literaturbekannten Reaktionen haben. Die ersten Versuche erfolgten in Anlehnung an Studien zur C–C-Verknüpfung von Butadien mit aktivierten Methylenverbindungen. Eine entsprechende Verknüpfung von Butadien mit Methylformiat dagegen ist nicht gelungen. Auch verschiedene andere, aussichtsreiche Reaktionen, in denen Olefine in Gegenwart von Palladium-Komplexen carboxyliert wurden, hatten bei der Verwendung der Substrate Methylformiat und Butadien keinen Erfolg. Dabei wurde in den meisten Fällen die Bildung von Dimeren oder Oligomeren des Butadiens beobachtet.

Ein Grund für die hohe Tendenz von Butadien, in den untersuchten Reaktionen mit sich selbst zu reagieren, kann in der Verwendung von Phosphan-Liganden in den Katalysen zu suchen sein. Wie frühere Berichte zur Palladium-katalysierten Oligomerisierung von Butadien oder auch der Telomerisierung von Butadien mit Nucleophilen zeigen, wird in diesen Fällen überwiegend von Phosphanpalladium-Komplexen ausgegangen, oder den Katalysemischungen werden Phosphane zugesetzt.^[296, 327, 348 - 352]

Um die Dimerisierung beziehungsweise Oligomerisierung von Butadien in den eigenen Untersuchungen zu unterdrücken, wurden Palladium-vermittelte Reaktionen angestrebt, die in Abwesenheit von Phosphanen durchgeführt werden sollten. Über die dabei erhaltenen Resultate soll das folgende Kapitel berichten.