

(Distickstoff)hydridotris(triphenylphosphan)cobalt(I) als Disproportionierungs-Katalysator

Martin Brock und Albert Heesing*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléansring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 19. April 1989

Key Words: Hydrogen transfer / Olefin isomerization / Cobalt complexes

Die Aktivität des Komplexes $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ (**1**) liegt bei der C–H-Aktivierung deutlich höher als beim Wilkinson-Katalysator. Noch effektiver wird aber eine Olefin-Isomerisierung induziert. Die zweistufige H-Abstraktion erfolgt beim 1,2-Dihydronaphthalin (**2**) *cis*-selektiv, der Primärschritt aber kaum regio-selektiv.

Unter den zahlreichen Hydrierungskatalysatoren zeichnet sich der Komplex $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ (**1**) durch leichte Zugänglichkeit, hohe Reaktivität schon bei Raumtemperatur und geringen Preis der Komponenten aus. Er entsteht in definierter Form durch Reduktion von Cobalt(II)-acetylacetonat mit Alkylaluminium-Derivaten in Gegenwart von Triphenylphosphan und Stickstoff; allerdings ist er thermisch wenig stabil²⁾. Eine C–H-Aktivierung durch **1** wurde bisher nur als stöchiometrische Reaktion in der durch das Heteroatom stark aktivierten 1-Position des Diallylethers beschrieben³⁾.

Wir haben jetzt den Ablauf der C–H-Aktivierung bei dem durch **1** katalysierten Wasserstoff-Transfer zwischen zwei Molekülen 1,2-Dihydronaphthalin (**2**) näher untersucht.

1. Durchführung der Disproportionierung

Da wir für unsere mechanistischen Untersuchungen stets genau gleiche Reaktivitäten benötigten und der isolierte Komplex schnell unter Wasserstoff- und Stickstoff-Eliminierung deaktiviert wird^{2b,c,d)}, haben wir ihn nur in Lösung dargestellt. Aber auch dies erwies sich wegen der hohen Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Wasser zunächst als schwierig und gelang erst durch eine genaue Standardisierung der Darstellung. Derartige Lösungen zeigen dann eine sehr gute katalytische Aktivität beim kritischen Dehydrierungsschritt.

Als Edukt war das sonst wegen seiner höheren Reaktivität⁴⁾ geschätzte 1,4-Dihydronaphthalin ungeeignet: Wie einfache Olefine, die nicht disproportionieren können⁵⁾, wird es durch **1** schneller zum stabileren **2** isomerisiert als disproportioniert. Dies erschwert kinetische Untersuchungen, verhindert aber vor allem den Einsatz von deuterierten Edukten.

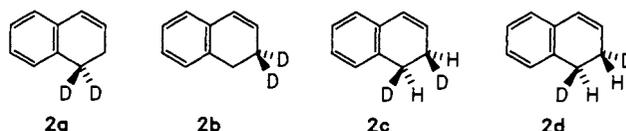
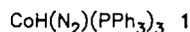
Hydrogen Transfer Reactions, 13¹⁾. – Catalysis of Disproportionation by (Dinitrogen)hydridotris(triphenylphosphine)cobalt(I)

For both C–H activation and olefin isomerization, $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ (**1**) is a more powerful catalyst than the Wilkinson complex. In 1,2-dihydronaphthalene (**2**), a two-step *cis* abstraction of the hydrogen atoms is found with small regioselectivity in the first step.

Bei der Disproportionierung von **2** erweist sich **1** als viel reaktiver als der Wilkinson-Katalysator⁶⁾: Die Reaktionstemperatur kann bei 1 ca. 50 °C niedriger gewählt werden. Der H-Transfer läuft sehr glatt ab, man findet nur die Disproportionierungsprodukte Tetralin und Naphthalin (**3**). Insbesondere wird **2** durch **1** nicht dimerisiert, wie es bei anderen Olefinen geschieht⁷⁾. Diphenyl, das wir in geringer Menge nachweisen konnten, ist ein Artefakt: Auch in Abwesenheit von **2** bildet es sich aus **1**. Auslösender Schritt könnte die thermische, intramolekulare H-Abstraktion aus der *o*-Stellung eines Phenylrestes im Triphenylphosphan-Liganden sein, die bei **1** beobachtet wurde⁸⁾.

Die kinetischen Untersuchungen zeigen, daß die Reaktion strikt erster Ordnung bezüglich **2** ist. Auch bei Änderung der Katalysator-Konzentration bleibt die Reaktionsordnung erhalten. Wenn der Zusatz von Triphenylphosphan über das der Formel von **1** entsprechende Verhältnis $\text{P/Co} = 3$ hinaus erhöht wird, sinkt die Wirksamkeit, z. B. bei einem einmolaren Phosphan-Überschuß auf ein Drittel. Die Abspaltung dieses Liganden im Reaktionszyklus ist also für den Ablauf der Wasserstoff-Abstraktion ebenso erforderlich, wie es für die Hydrierung bereits aus zahlreichen Untersuchungen bekannt^{2d,9)} ist.

Die k_1 -Werte sinken mit der Konzentration an **1**. Dies geschieht aber nicht linear, da durch die Konzentrationsänderung auch die Lage der Gleichgewichte, insbesondere der Phosphan-Abspaltung, verändert wird.



2. Einsatz deuterierter Edukte

Wir haben die vier bereits beschriebenen¹⁾, selektiv dideuterierten 1,2-Dihydronaphthalin **2a** bis **2d** eingesetzt, die wegen ihrer hohen thermischen Stabilität auch hier gut verwendbar sind.

Deuteriumgehalt wie β -position werden aber unter den Reaktionsbedingungen langsam verändert: Im analytisch gut erfaßbaren Disproportionierungsprodukt **3** treten bei höheren Umsätzen und damit längerer Einwirkung von **1** auf **2a** wie **2b** neben dem ausschließlich zu erwartenden D₁-Isotopomeren zunehmend das D₀- und vor allem das D₂-Derivat auf. Um den Ablauf der C–H-Aktivierung ungestört klären zu können, haben wir daher die Reaktionszeit sehr kurz gewählt und bereits nach einem Umsatz von 5 bis 10% abgebrochen.

Zunächst wurde die Stereoselektivität der Dehydrierung untersucht. Das aus **2c** wie **2d** gebildete **3** zeigt dabei Isotopomerenmuster, die eine weitgehende *cis*-Selektivität (90 bzw. 80%) beweisen. Der Grund für den Unterschied dieser Werte wird im Kap. 3 diskutiert.

Die Regioselektivität der primären H-Abstraktion bearbeiteten wir als nächstes und setzten dazu ein Gemisch von **2a** und **2b** um. Seine Zusammensetzung änderte sich während der Reaktion langsam, wie wir mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie feststellten. Hieraus ließ sich (nach Bigeleisen-Korrektur¹⁰⁾ für die Höhe des Umsatzes) berechnen, daß **2a** ca. 1.5mal schneller als **2b** disproportioniert wird. Wie die unvollständige Stereoselektivität schließt auch dieser Befund eine konzertierte Abstraktion der beiden Wasserstoffatome aus.

3. Ablauf der Disproportionierung

Als erster Schritt wird der Stickstoff abgespalten; dies erfolgt thermisch sehr leicht und wird durch andere Liganden, z. B. schon durch Wasserstoff^{2c)}, gefördert. Hierdurch entsteht der eigentliche aktive Komplex, an den sich **2** zum π -Komplex anlagert. In diesem läuft dann die geschwindigkeitsbestimmende C–H-Aktivierung durch oxidative Addition von **2** ab.

Setzt man Triphenylphosphan im Überschuß zu, so konkurriert dieses mit **2** um den aktiven Komplex, der dadurch zunehmend deaktiviert wird.

Bis zu diesem Punkt sind alle Schritte der Wasserstoff-Abstraktion reversibel. Dies zeigt besonders die sehr schnelle Isomerisierung von 1,4-Dihydronaphthalin zum stabileren **2**, die sich gut über die Rückreaktion eines η^3 -Komplexes (vgl. Lit.^{3b)}) unter Addition des Wasserstoffs an das C-3-Atom deuten läßt. Aber auch das (geringfügige) H/D-Äquilibrieren setzt eine Reversibilität der Primärschritte voraus.

Ob der geringe Reaktivitätsunterschied von **2a** und **2b** (Faktor ca. 1.5) durch eine ebenso niedrige Regioselektivität der primären H-Abstraktion hervorgerufen wird, läßt sich wie bei ähnlichen katalytischen Reaktionen⁶⁾ nicht entscheiden, da das kinetische System zu komplex ist.

Die Abstraktion des zweiten Wasserstoffatoms erfolgt dann irreversibel und weitgehend, aber nicht vollständig *cis*-selektiv (bei **2c**: ca. 90%, bei **2d**: ca. 80%¹¹⁾); bis zur Ab-

straktion des zweiten Wasserstoffatoms bleibt das Molekül somit sterisch fixiert an das Cobalt-Atom gebunden. Die Differenz der Werte für die beiden Isotopomeren beruht auf dem Einfluß, den in der zweiten Stufe der primäre Isotopeneffekt für den Teil hat, der nicht stereoselektiv verläuft: Im *trans*-Derivat **2d** ist nach der bevorzugten primären Abstraktion eines H (nicht eines D) die *cis*-Eliminierung im zweiten Schritt erschwert, da dann die festere C–D-Bindung gespalten werden muß.

Zum Schluß erfolgt dann in mehreren Schritten die Übertragung des Wasserstoffs auf ein zweites Molekül **2** unter irreversibler Bildung von Tetralin, wie aus Untersuchungen über die Hydrierung bekannt ist^{9b)}.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Angaben*: Die analytischen Verfahren sind beschrieben¹⁾. Als innerer Standard bei den GC-Messungen wird Dibenzyl eingesetzt.

2. *Standardverfahren*: Für kinetische Untersuchungen müssen die Bedingungen sehr genau eingehalten werden, um eine reproduzierbare Aktivität der Katalysator-Lösung [CoH(N₂)(PPh₃)₃]²⁾ zu erhalten. Unter striktem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff löst man 226 mg (0.872 mmol) Cobalt(II)-acetylacetonat und 686 mg (2.62 mmol) Triphenylphosphan in 25 ml Dioxan. 5 ml dieser Lösung werden unter Reinststickstoff auf 80 ± 0.2°C temperiert, mit einer Lösung von 79.4 mg (0.696 mmol) Triethylaluminium in 0.8 ml Dioxan versetzt und stark gerührt. Nach 5 min wird eine Lösung von 318 mg (2.44 mmol) 1,2-Dihydronaphthalin (**2**) in 0.5 ml Dioxan eingespritzt. – Man nimmt Proben, hydrolysiert mit 2N HCl und extrahiert mit Petrolether. Die Proben-Extrakte werden mittels GC, bei deuterierten Substanzen zusätzlich durch GC/MS, untersucht.

3. *Reaktion mit 1,4-Dihydronaphthalin*: Die Reaktion wird nach dem Standardverfahren, aber unter Einsatz von 1,4-Dihydronaphthalin durchgeführt. Bereits nach 15 min hat sich das Edukt vollständig zu **2** umgelagert.

4. *Reaktion mit 2*. – 4.1. *Produktanalyse*: Die gaschromatographische Untersuchung der Reaktionslösung zu unterschiedlichen Zeiten zeigt als einzige Produkte **2**, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin und Naphthalin (**3**) in unveränderter Gesamtmenge. Etwas Diphenyl entsteht bei der Aufarbeitung, wie ein Kontrollversuch ohne Zusatz von **2** zeigte.

4.2. *Kinetische Untersuchungen*: Die Reaktionen werden bis zu einem Umsatz von mindestens 80% untersucht. In jeder Meßreihe werden mindestens 6 Proben mittels GC analysiert und die Meßreihen dreimal durchgeführt.

4.2.1. *Ordnung an 2*: Die Reaktion ist strikt erster Ordnung an **2**: k_1 (80°C) = $3.7 \pm 0.3 \cdot 10^{-4}$ [s⁻¹], $r = 0.999$.

4.2.2. *Einfluß der Katalysator-Konzentration*: Es wird unter Standardbedingungen gearbeitet, aber die Konzentration an den drei Komponenten des katalytischen Systems (bei konstantem Verhältnis) gesenkt. Die Reaktion ist in allen Versuchen erster Ordnung an **2**. Angegeben sind die Konzentration an Cobalt(II)-acetylacetonat [mmol/l] und die Geschwindigkeitskonstante (k_1 in [s⁻¹] · 10⁴): 26.4 // 3.7; 20.5 // 2.0; 13.2 // 0.75; 7.5 // 0.5.

4.2.3. *Einfluß der Triphenylphosphan-Konzentration*: Nur der Umsatz an Triphenylphosphan wird variiert. Die Reaktion ist in allen Versuchen erster Ordnung an **2**. Angegeben ist das Verhältnis PPh_3/Co und die Geschwindigkeitskonstante (k_1 , $[\text{s}^{-1}] \cdot 10^4$): 2.0 // 1.4; 3.0 // 3.7; 4.0 // 1.4; 5.0 // 0.67.

5. *Einsatz deuterierter Edukte*. – 5.1. *Darstellung und Analytik*: Die Darstellung und die massenspektrometrische Isotopomerenbestimmung ist beschrieben¹⁾. Die Substanzen sind lt. GC zu mindestens 99% rein. D_n -Gehalt:

[1,1- D_2]-1,2-Dihydronaphthalin (**2a**): D_0 1.5, D_1 1.4, D_2 97.1.

[2,2- D_2]-1,2-Dihydronaphthalin (**2b**): D_0 < 0.5, D_1 2.8, D_2 97.2.

[*cis*-1,2- D_2]-1,2-Dihydronaphthalin (**2c**): D_0 1.1, D_1 4.2, D_2 94.7.

[*trans*-1,2- D_2]-1,2-Dihydronaphthalin (**2d**): D_0 0.7, D_1 1.7, D_2 97.6.

5.2. *H/D-Austausch und Stereochemie der H-Abstraktion*: Die Versuche werden unter Standardbedingungen durchgeführt. Man bricht nach kurzer Zeit ab und analysiert den Deuterium-Gehalt im Naphthalin mittels GC/MS. Angegeben sind das Isotopomer, der Umsatz (%) und der Gehalt an D_n -Isotopomeren (%).

2a // 5.2 // D_0 1.5, D_1 91.2, D_2 7.3; **2b** // 11.4 // D_0 4.1, D_1 87.6, D_2 8.3; **2c**: 8.0 // D_0 24.3, D_1 12.7, D_2 63.0; **2d** // 10.5 // D_0 7.6, D_1 76.9, D_2 15.5.

5.3. *Zur Regioselektivität der H-Abstraktion*: Man stellt ein Gemisch von 89.7 mg (0.679 mmol) **2b** und 81.5 mg (0.617 mmol) **2a** her und mißt im ^1H -NMR-Spektrum das Intensitätsverhältnis der 1-H- bzw. 2-H-Signale: ber. 1.10; gef. 1.11. Man setzt dann unter Standardbedingungen um und stoppt bei einem Umsatz von 20%. Das restliche **2** wird mittels präparativer GC abgetrennt¹²⁾ und

dann erneut NMR-spektrometrisch untersucht: das Verhältnis der Banden ist auf 1.02 gesunken. Hieraus ergibt sich (nach Bigeleisen-Korrektur¹⁰⁾ für die Höhe des Umsatzes) ein Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_1(\mathbf{2a})/k_1(\mathbf{2b}) = 1.5 \pm 0.2$.

CAS-Registry-Nummern

1: 16920-54-0 / 2: 447-53-0 / 1,4-Dihydronaphthalin: 612-17-9

¹⁾ 12. Mitteilung: H. Wehage, H. Hintze, A. Heesing, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1919, voranstehend.

^{2a)} A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 79. – ^{2b)} S. C. Srivastava, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **19** (1969) 241. – ^{2c)} A. Sacco, M. Rossi, *Inorgan. Synth.* **12** (1970) 18. – ^{2d)} A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 371.

³⁾ Y. Kushi, M. Kuramoto, Y. Hayashi, T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Komiya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1033.

⁴⁾ T. Yokono, T. Obara, Y. Sanada, H. Shirahama, E. Osawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1982**, 979.

⁵⁾ F. Petit, C. Arzouyan, G. Peiffer, E. Gaydou, *J. Organomet. Chem.* **208** (1981) 261.

⁶⁾ U. Gessner, A. Heesing, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2593.

⁷⁾ L. S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7170.

⁸⁾ G. W. Parshall, W. H. Knoth, R. A. Schunn, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4990.

^{9a)} J. A. Osborne, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1711. – ^{9b)} E. Balogh-Hergovich, G. Speier, L. Marko, *J. Organomet. Chem.* **66** (1974) 303.

¹⁰⁾ J. Bigeleisen, M. Wolfsberg, *Adv. Chem. Phys.* **1** (1958) 15.

¹¹⁾ Die experimentellen Werte für **2c** und **2d** sind um den Effekt des Äquilibrierens korrigiert.

¹²⁾ R. Paukstat, M. Brock, A. Heesing, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2579.

[119/89]