

53. Katalytische Carbonylierung von Aceton-oxim an Bisoximato-diruthenium-Komplexen: Ein einfacher Zugang zu wasserfreiem Acetonin. Isolierung und Molekülstruktur von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{Me}_2\text{CNO})_2(\text{Me}_2\text{CNOH})]$

von Meinhard Langenbahn, Helen Stoeckli-Evans und Georg Süss-Fink*

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

(7.1.91)

Catalytic Carbonylation of Acetone Oxime at Bisoximato-diruthenium Complexes: A Simple Access to Anhydrous Acetonine. Isolation and Molecular Structure of $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{Me}_2\text{CNO})_2(\text{Me}_2\text{CNOH})]$

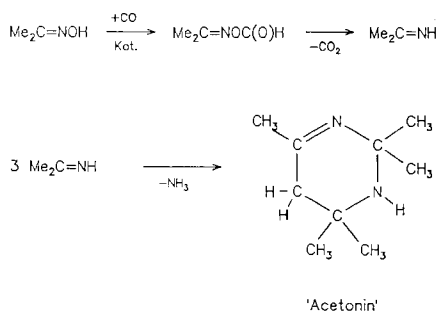
In the presence of catalytic amounts of $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{CNO})_2(\text{Me}_2\text{CNOH})_2]$ (1), acetone oxime reacts with carbon monoxide to give 2,3,4,5-tetrahydro-2,2,4,4,6-pentamethylpyrimidine ('acetonine'), CO_2 , and NH_3 . The reaction proceeds presumably *via* carbonylation of $\text{Me}_2\text{C}=\text{NOH}$ to the unstable intermediate $\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{OCHO}$ which undergoes decarboxylation to give the corresponding imine $\text{Me}_2\text{C}=\text{NH}$. The final product is assumed to result from the cyclotrimerisation of $\text{Me}_2\text{C}=\text{NH}$ with elimination of NH_3 . Evidence for the intermediacy of the imine comes from the analogous reaction of acetophenone oxime, $\text{PhMeC}=\text{NOH}$, which gives the corresponding imine $\text{PhMeC}=\text{NH}$ as a stable product. The isolation of the complex $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{Me}_2\text{CNO})_2(\text{Me}_2\text{CNOH})]$ (2) suggests the carbonylation to take place at the bridging oximato ligand of 1.

1. Einleitung. – Acetonin (= 2,3,4,5-Tetrahydro-2,2,4,4,6-pentamethylpyrimidin) wird im allgemeinen durch die Umsetzung von Aceton mit NH_3 unter H_2O -Abspaltung hergestellt [1] [2]. Seine zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten sind beschrieben: Patentrechtlich geschützt sind z. B. seine Wirkung als Fungizid [3], seine Tauglichkeit als Bestandteil von Raketenzündern [4], seine Einsetzbarkeit als Vernetzungsmittel in Epoxidharzen [5] [6] oder aber seine Fähigkeiten als Synthone in der organischen Synthese [7]. Dabei ist die Anwesenheit von H_2O häufig störend. Wir beschreiben einen einfachen katalytischen Zugang zu H_2O -freiem Acetonin.

2. Ergebnisse und Diskussion. – Die Umsetzung von Aceton-oxim, $\text{Me}_2\text{C}=\text{NOH}$, mit Kohlenmonoxid unter Druck mit dem zweikernigen Cluster $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{CNO})_2(\text{Me}_2\text{CNOH})_2]$ (1) als Katalysator führt in 85% Ausbeute zum 'Acetonin' unter Freisetzung von CO_2 und NH_3 . Dabei wird zuerst das Oxim zum instabilen $\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{OCHO}$ carbonyliert, welches dann unter Decarboxylierung zum Acetonimin, $\text{Me}_2\text{C}=\text{NH}$, zerfällt. Das eigentliche Endprodukt bildet sich durch Cyclotrimerisierung unter Abspaltung von NH_3 (Schema 1). Der Katalysator liegt am Ende der Reaktion verändert vor, ist aber weiterhin katalytisch aktiv (maximal 827 Cyclen). Die Freisetzung von CO_2 und NH_3 wurde durch GC nachgewiesen.

Die Übertragung dieser Reaktionsfolge auf andere Oxime ist nur bedingt möglich. In allen untersuchten Fällen kommt es zumindest intermediär zur Bildung des entsprechenden Imins. Während beim Einsatz von Butan-2-on-oxim noch 2,4,6-Triethyl-2,3,4,5-tetrahydro-2,4-dimethylpyrimidin gebildet wird, entsteht bei der Carbonylierung von Pentan-3-on-oxim zu 17% das Imin-Kondensationsprodukt, 3,5-Diethyl-4-azahepta-2,4-

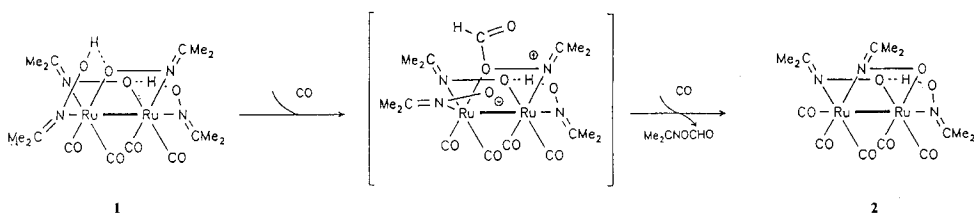
Schema 1



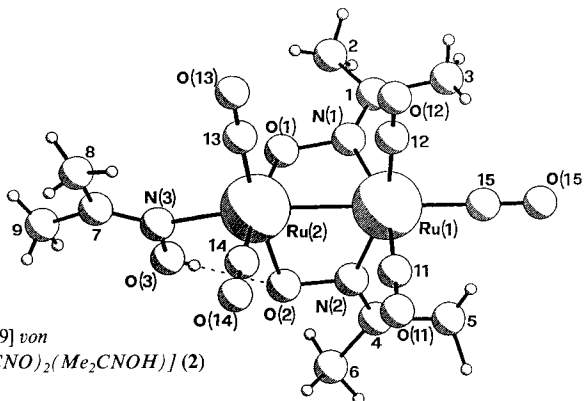
dien, und bereits zu 62% das freie Diethyl-ketimin. Bei sterisch noch anspruchsvolleren Einsatzoximen wie im Fall des Acetophenon-oxims bleibt die Reaktion vollends auf der Stufe des Phenyl-methyl-ketims stehen, das zudem durch Konjugationseffekte stabilisiert wird. Die nahezu gleichen Ergebnisse werden erhalten, wenn statt **1** der Cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ als Katalysator eingesetzt wird, da unter den Bedingungen der Katalyse zweikernige Ru-Cluster gebildet werden können.

Zur Untersuchung des Katalyseverlaufs haben wir das Reaktionsverhalten des als Katalysatorvorläufer eingesetzten Komplexes $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{CNO})_2(\text{Me}_2\text{CNOH})_2]$ (**1**) gegenüber CO untersucht: Unter CO-Druck wandelt sich **1** in Komplex $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{Me}_2\text{CNO})_2(\text{Me}_2\text{CNOH})]$ (**2**) um, der sich in 80% Ausbeute isolieren lässt. Diese Verbindung **2** scheint eine Schlüsselrolle bei der katalytischen Carbonylierung von Aceton-oxim zu spielen. Überraschenderweise ist dabei nicht nur ein Aceton-oxim-Ligand gegen einen CO-Liganden ersetzt worden, sondern eine der beiden Oximato-Brücken, die in **1** gegensinnig angeordnet sind, hat sich in **2** in einer gleichsinnigen Anordnung umorientiert. Für die Bildung von **2** aus **1** (Schema 2) ist anzunehmen, dass ein angreifen-

Schema 2



des CO-Molekül in die lange (O···H–O)-Bindung von **1** eingeführt, während die axialständige Oxim-Gruppe über einen Angriff des O-Atoms auf das gegenüberliegende Ru-Atom in die Brückenposition gleitet und den carbonylierten Oxim-Liganden verdrängt, wobei **2** entsteht. Diese Reaktionsfolge erklärt die untypische gleichsinnige Orientierung der Brückenliganden, obwohl die allen bisher mit Oximen durchgeführten Umsetzungen die Brücken immer invers zueinander stehen [8]. Die Carbonylierung des Oxims scheint somit am verbrückenden Oximato-Liganden des Katalysators zu erfolgen; die Umorientierung der Brückenliganden hängt ursächlich damit zusammen.



Figur. Molekülstruktur [9] von $[Ru_2(CO)_5(\mu_2-\eta^2-Me_2CNO)_2(Me_2CNOH)]$ (2)

Die Molekülstruktur von **2** wurde röntgenographisch geklärt (Fig.): Sie besitzt die typische 'Sägebock'-Geometrie (Fig.), wie sie auch bei **1** gefunden wurde [8]. Die Abstände und Winkel von **2** (Tab.) sind im grossen und ganzen denen von **1** vergleichbar, allerdings spiegelt sich die unterschiedliche Oxidationsstufe der beiden Ru-Atome in deutlich unterschiedlichen (Ru–C)-Bindungen der equatorialen CO-Liganden an Ru(1) und Ru(2) wider: Während für Ru(1)–C(11) und Ru(1)–C(12) 1,908 bzw. 1,900 Å gefunden wird, weisen die Abstände Ru(2)–C(13) und Ru(2)–C(14) eine Länge von 1,845 bzw. 1,853 Å auf. Der axiale CO-Ligand ist aber erwartungsgemäss am schwächsten gebunden: der (Ru(1)–C(15))-Abstand beträgt 1,956 Å.

Wir danken dem Institut für Anorganische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für ihre Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Katalyse-Reaktionen werden in einem 100-ml-Edelstahlautoklaven mit Nadelventil und Druckanzeige durchgeführt. Das Kohlenmonoxid (99,9%) wurde ohne weitere Reinigung verwendet; die Druckangaben beziehen sich auf den Aufreissdruck. In Blindversuchen wurde jeweils gezeigt, dass die Umsätze ohne Katalysator vernachlässigbar gering sind. Der Katalysator liegt in allen Fällen nach der Reaktion verändert vor und kann nicht zurückgewonnen werden.

1. *Carbonylierung von Aceton-oxim.* In 20 ml Cyclohexan werden 150 mg (0,25 mmol) $[Ru_2(CO)_4(Me_2CNO)_2(Me_2CNOH)_2]$ (**1**) und 4 g (54,7 mmol) Aceton-oxim gelöst. Unter 50 bar CO-Druck wird die Mischung 17 h bei 100° gerührt. Nach Abkühlen und Ablassen des Restdrucks wird der Autoklav geöffnet. Aus der Lsg. wird das Produkt 'Acetonin' (Siedepunkt 75°/15 Torr) über eine *Vigreux*-Kolonne destillativ abgetrennt; die Totalausbeute beträgt 85% (entsprechend einem katalytischen Umsatz von 185 mol Produkt/mol Katalysator). IR (KBr-Platten): 3380s, 3304s, 2970vs, 2822vs, 1669vs, 1472s, 1461s, 1440vs, 1422vs, 1365vs, 1333vs, 1206vs. 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,96 (s, 3 H); 1,87 (s, 2 H); 1,38 (s, 6 H); 1,12 (s, 6 H); 0,91 (s, 3 H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 161.62 (s); 69.39 (s); 46.37 (s); 40.52 (t, $J = 128,7$); 31.16 (q, $J = 127,6$); 29.88 (q, $J = 125,1$); 27.37 (q, $J = 126,4$).

Bei Einsatz von $[Ru_3(CO)_{12}]$ oder von $[Ru_2(CO)_5(Me_2CNO)_2(Me_2CNOH)]$ (**2**) anstelle von **1** wird Acetonin mit nahezu gleicher Ausbeute gebildet.

2. *Carbonylierung von Butan-2-on-oxim.* In 10 ml (105,9 mmol) Butan-2-on-oxim werden 100 mg (0,17 mmol) $[Ru_2(CO)_4(\mu_2-\eta^2-Me_2CNO)_2(Me_2CNOH)_2]$ (**1**) gegeben und 24 h den 100°/50 bar CO-Druck gerührt. Nach Erkalten und Ablassen des Druckes wird durch Destillation (124°/10 Torr) eine Ausbeute von 70% (TON 436) an 2,4,6-Triethyl-2,3,4,5-tetrahydro-2,4-dimethylpyrimidin ermittelt bei 80% Umsatz an Oxim. Spektroskopische

Tabelle. Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in der Festkörperstruktur von 2

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| Ru(1)–Ru(2) | 2,6378(4) | N(1)–C(1) | 1,282(4) |
| Ru(1)–N(1) | 2,1345(25) | N(2)–C(4) | 1,278(4) |
| Ru(1)–N(2) | 2,1421(24) | N(3)–C(7) | 1,281(4) |
| Ru(1)–C(11) | 1,908(3) | C(1)–C(2) | 1,483(5) |
| Ru(1)–C(12) | 1,900(3) | C(1)–C(3) | 1,501(5) |
| Ru(1)–C(15) | 1,956(3) | C(4)–C(5) | 1,498(5) |
| Ru(2)–O(1) | 2,0779(20) | C(4)–C(6) | 1,500(5) |
| Ru(2)–O(2) | 2,0856(21) | C(7)–C(8) | 1,470(6) |
| Ru(2)–N(3) | 2,2515(25) | C(7)–C(9) | 1,483(5) |
| Ru(2)–C(13) | 1,845(3) | C(11)–O(11) | 1,126(4) |
| Ru(2)–C(14) | 1,853(3) | C(12)–O(12) | 1,128(4) |
| O(1)–N(1) | 1,368(3) | C(13)–O(13) | 1,154(4) |
| O(2)–N(2) | 1,385(3) | C(14)–O(14) | 1,153(4) |
| O(3)–N(3) | 1,400(4) | C(15)–O(15) | 1,139(4) |
| | | O(3)–H(O3) | 0,55(4) |
| | | O(2)···H(O3) | 2,10(4) |
| Ru(2)–Ru(1)–N(1) | 71,16(6) | N(3)–Ru(2)–C(14) | 99,94(11) |
| Ru(2)–Ru(1)–N(2) | 71,73(6) | C(13)–Ru(2)–C(14) | 88,65(15) |
| Ru(2)–Ru(1)–C(11) | 92,43(9) | Ru(2)–O(1)–N(1) | 107,28(16) |
| Ru(2)–Ru(1)–C(12) | 91,88(9) | Ru(2)–O(2)–N(2) | 107,50(15) |
| Ru(2)–Ru(1)–C(15) | 171,53(10) | Ru(1)–N(1)–O(1) | 106,60(16) |
| N(1)–Ru(1)–N(2) | 84,10(9) | Ru(1)–N(1)–C(1) | 135,77(21) |
| N(1)–Ru(1)–C(11) | 163,48(11) | O(1)–N(1)–C(1) | 117,61(24) |
| N(1)–Ru(1)–C(12) | 90,64(12) | Ru(1)–N(2)–O(2) | 106,26(16) |
| N(1)–Ru(1)–C(15) | 102,86(12) | Ru(1)–N(2)–C(4) | 138,47(20) |
| N(2)–Ru(1)–C(11) | 89,04(11) | O(2)–N(2)–C(4) | 115,20(23) |
| N(2)–Ru(1)–C(12) | 163,61(11) | Ru(2)–N(3)–O(3) | 110,43(18) |
| N(2)–Ru(1)–C(15) | 102,09(12) | Ru(2)–N(3)–C(7) | 137,58(23) |
| C(11)–Ru(1)–C(12) | 91,79(14) | O(3)–N(3)–C(7) | 111,9(3) |
| C(11)–Ru(1)–C(15) | 93,25(14) | N(1)–C(1)–C(2) | 121,5(3) |
| C(12)–Ru(1)–C(15) | 94,21(14) | N(1)–C(1)–C(3) | 120,2(3) |
| Ru(1)–Ru(2)–O(1) | 73,14(6) | C(2)–C(1)–C(3) | 118,3(3) |
| Ru(1)–Ru(2)–O(2) | 73,41(5) | N(2)–C(4)–C(5) | 120,7(3) |
| Ru(1)–Ru(2)–N(3) | 148,03(7) | N(2)–C(4)–C(6) | 121,0(3) |
| Ru(1)–Ru(2)–C(13) | 100,30(9) | C(5)–C(4)–C(6) | 118,3(3) |
| Ru(1)–Ru(2)–C(14) | 100,65(9) | N(3)–C(7)–C(8) | 118,5(3) |
| O(1)–Ru(2)–O(2) | 83,80(9) | N(3)–C(7)–C(9) | 123,2(3) |
| O(1)–Ru(2)–N(3) | 85,36(8) | C(8)–C(7)–C(9) | 118,4(3) |
| O(1)–Ru(2)–C(13) | 93,31(13) | Ru(1)–C(11)–O(11) | 177,8(3) |
| O(1)–Ru(2)–C(14) | 173,73(11) | Ru(1)–C(12)–O(12) | 179,1(3) |
| O(2)–Ru(2)–N(3) | 81,13(9) | Ru(2)–C(13)–O(13) | 178,2(3) |
| O(2)–Ru(2)–C(13) | 173,60(11) | Ru(2)–C(14)–O(14) | 178,1(3) |
| O(2)–Ru(2)–C(14) | 93,64(12) | Ru(1)–C(15)–O(15) | 171,2(3) |
| N(3)–Ru(2)–C(13) | 104,38(11) | O(3)–H(O3)···O(2) | 151(5) |

Daten: (KBr-Platten, starke bis mittlere Banden): 3197, 3098, 2970, 2935, 2881, 1667, 1599, 1461, 1373, 1344, 1287, 1184, 1153, 1119, 1054, 1004, 971, 927. ¹H-NMR (CDCl₃): 2,26–0,92 (m).

3. *Carbonylierung von Pentan-3-on-oxim*. Eine Lsg. von 100 mg (0,17 mmol) [Ru₂(CO)₄(μ₂-η²-Me₂CNO)₂(Me₂CNOH)₂] (1) und 2 ml (19,8 mmol) Pentan-3-on-oxim in 10 ml Cyclohexan wird 12 h bei 100°/50 bar CO-Druck gerührt. Nach dem Erkalten und Ablassen des Drucks wird die Ausbeute chromatographisch an Diethylketimin mit 62% (TON: 70) und die Ausbeute an 1,1,3-Triethyl-4-methyl-2-azabutadien mit 17% ermittelt. Zum Nachweis des Imins wird ein GC/MS-Spektrum aufgenommen. Durch Einleiten von HCl-Gas in die Reaktions-Lsg. wird das Imin gefällt, dann abfiltriert und durch saure Hydrolyse in das Diethyl-keton übergeführt.

Das als Nebenprodukt vorhandene 1,1,3-Triethyl-4-methyl-2-azabutadien kann destillativ gewonnen werden. $^1\text{H-NMR}$: 2,5–1,8 (*m*); 1,5–0,7 (*m*); 4,5 (*qt*, $J = 6,9$, $J = 1,3$).

4. *Carbonylierung von Acetophenon-oxim*. Eine Lsg. von 3 g (22,2 mmol) Acetophenon-oxim in 20 ml Cyclohexan mit 100 mg (0,17 mmol) $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Me}_2\text{CNO})_2(\text{Me}_2\text{CNOH})_2]$ (**1**) wird 12 h bei 120°/50 bar CO-Druck gerührt. Nach dem Erkalten und Ablassen des Druckes wird als Hauptprodukt bei vollständigem Umsatz des Einsatz-Oxims zu 85% (TON 111) Phenylacetimin chromatographisch ermittelt. Das Imin lässt sich mit HCl-Gas aus der Reaktionslsg. ausfällen, dann abfiltrieren und durch saure Hydrolyse in H_2O in das Acetophenon überführen.

5. *Synthese von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}(\text{Me}_2\text{CNO})_2\text{Me}_2\text{CNOH})]$ (**2**)*. In einem 100-ml-Edelstahlautoklaven werden in 20 ml CH_2Cl_2 151 mg (0,25 mmol) $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Me}_2\text{CNO})_2(\text{Me}_2\text{CNOH})_2]$ (**1**) gelöst und 1 h bei RT. unter 30 bar CO-Druck gerührt. Danach wird entspannt, auf 2 ml Lsg. eingengt und mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 5:2 chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 eluiert man von der stationären Phase und bringt zur Trockne. Aus MeOH/ CH_2Cl_2 wird nach der Diffusionsmethode bei -30° kristallisiert und die erhaltenen gelb-grünen Kristalle i. HV. getrocknet: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_8\text{Ru}_2$ (558,449). Gelb-grüne Kristalle, Ausbeute: 112 mg (80,2%). IR (CH_2Cl_2): 2072vs, 1995vs, 1915m (CO); 1607w (CN). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 10,07 (br. s, 1 H); 2,61–1,18 (*m*, 18 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 205,96 (s); 202,81 (s); 202,12 (s); 201,27 (s); 179,60 (s); 155,95 (s); 155,56 (s); 154,13 (s); 24,45 (*q*, $J = 129$); 23,31 (*q*, $J = 129$); 23,16 (*q*, $J = 128$); 18,48 (*q*, $J = 127$); 18,10 (*q*, $J = 129$); 17,66 (*q*, $J = 130$).

Kristalldaten der Röntgenstrukturanalyse von 2. Raumgruppe $P2_1/a$, Gitterkonstanten $a = 9,173(1)$, $b = 25,932(3)$, $c = 9,296(1)$ Å, $\beta = 114,53(1)^\circ$, $V = 2011,70$ Å³, D_c (berechnet für $Z = 4$) = $1,847$ g · cm⁻³, $\mu_\lambda = 15,0$ cm⁻¹; alle Röntgenmessungen mit MoK_α -Strahlung (Stoe-Siemens-AED-2-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71073$ Å, RT.). Intensitätsdaten. ω/θ -Betrieb, $2\theta_{\text{max}} 50$; insgesamt wurden 3531 unabhängige Reflexe erfasst für ± 10 in h , $+30$ in k und $+11$ in l . Es wurden 3175 Reflexe mit $I > 2,5\sigma(I)$ verwendet. Strukturbestimmung mit SHELXS-86 [10]. Alle weiteren Rechnungen mit NRCVAX [11] durchgeführt. Die H-Atome wurden in der Differenztafel gefunden und isotrop verfeinert; Verfeinerung mit anisotropen Temp.-Faktoren für alle Atome ausser H nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate bis $R = 0,029$ und $R_w = 0,044$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0,0026(F_o^2)$. Restelektronendichte in abschliessender Differenztafel 0,430 (max) bei Atom Ru(1), und $-1,270$ (min) e · Å⁻³. Die Atomkoordinaten können von der *Cambridge Structural Data Base* angefordert werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Heintz, *Liebigs Ann. Chem.* **1874**, 174, 133.
- [2] W. Heintz, *Liebigs Ann. Chem.* **1880**, 201, 102.
- [3] N. V. de Bataafche Petroleum Maatschappij, Dutch 78,483 (July 15, 1955).
- [4] K. C. Halliday, U. S. Dept. of the Army U.S. 2,949,006.
- [5] K. Buser, F. Andreas, Ger[East] 19,578 (Sept. 8, 1960).
- [6] VEB Leuna Werke, Ger[East] 1,084,025 (June 23, 1960).
- [7] Sankyo Co. Ltd., Ger. Offen. 2,429,745 (Jan. 23, 1975).
- [8] M. Langenbahn, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 397, 347.
- [9] W. D. S. Motherwell, W. Clegg, 'Pluto', Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, University of Cambridge, England, 1978.
- [10] G. M. Sheldrick, 'SHELXS-86', Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, FRG, 1986.
- [11] E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, 'NRCVAX', *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 22, 384.