

DIE ALKOHOLYSE DES TRIETHYLSILANS KATALYSIERT VON $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$

U. OEHMICHEN und H. SINGER

Universität Mainz, Fachbereich Chemie, J.J. Becher Weg 34-SB 1, D-6500 Mainz (B.R.D.)

(Eingegangen den 16. September 1982)

Summary

$[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ is an effective catalyst for the reaction of alcohols with triethylsilane. The rate of this reaction varies with the substituents in the hydroxy compound; it is fastest for short primary alcohols. Even in the presence of groups which can be hydrosilated (C–C triple or double bonds, as well as ketones), a hydroxy group reacts preferably and completely with the silane. Kinetic experiments have been performed with the system $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOEt}/\text{Ru}$ complex.

Zusammenfassung

Der Komplex $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ katalysiert die Alkoholyse des Triethylsilans sehr wirksam. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion variiert mit dem Typ der Hydroxyverbindung und ist für kurzkettenige, primäre Alkohole am höchsten. Auch in Gegenwart funktioneller Gruppen, die hydrosiliert werden können (C–C-Doppel- oder Dreifachbindungen sowie Ketogruppen), reagiert die Hydroxygruppe bevorzugt und vollständig mit dem Silan. Kinetische Untersuchungen sind mit dem System $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOEt}/\text{Ru}$ -Komplex durchgeführt worden.

Einleitung

Die heterogen katalysierte Alkoholyse von Trialkylsilanen ist seit längerem bekannt. Sie führt mit Pd auf Kohle oder mit Raney-Nickel in hohen Ausbeuten zu den gewünschten Produkten [1]; bei Raumtemperatur sind mit Methanol, dem reaktivsten Alkohol, 1–3 h Reaktionszeit erforderlich.

Die homogen katalysierte Alkoholyse von Silanen ist dagegen erst in den letzten Jahren mit verschiedenen Zielsetzungen untersucht worden. Diese Reaktion wird von den Komplexen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [2], $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ [3,4], $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoH}_3$ sowie $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoH}(\text{N}_2)$ [5] und $(\text{Ph}_2\text{PET})_3\text{FeH}_2(\text{N}_2)$ sowie $(\text{Ph}_2\text{PMe})_4\text{FeH}_2$ [6] katalysiert.

Der Mechanismus dieser Reaktion wurde ausführlicher mit Iridiumkomplexen als

Katalysatoren untersucht [7,8]. Ein Vergleich der Aktivitäten der bisher bekannten Katalysatorkomplexe anhand der Literaturdaten erlaubt die Aussage, dass nur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}$ so aktiv sind, dass sie die Umsetzung von Et_3SiH mit kurzkettigen, primären Alkoholen bereits bei Raumtemperatur katalysieren. Mit $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ muss auf 80°C erwärmt werden, und mit den übrigen Komplexen müssen reaktivere Silane, wie z.B. das $(\text{EtO})_3\text{SiH}$, eingesetzt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Der Komplex $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ (I), dessen katalytische Eigenschaften für die Hydrierung von Olefinen bereits untersucht worden sind [9], katalysiert ausserdem die Reaktion von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ mit Alkoholen sehr wirksam. Kurzkettige, primäre, aliphatische Alkohole setzen sich bereits bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten in Gegenwart katalytischer Mengen von I quantitativ mit dem Triethylsilan um (Tab. 1), und der Katalysator behält seine Aktivität über Tage. Weniger reaktive Alkohole führen hingegen erst nach einer Induktionsperiode bei leicht erhöhter Temperatur nach mehreren Stunden zu guten bis mässigen Umsätzen mit dem Silan (Tab. 2 und 3).

Die in den Tabellen 1–3 zusammengestellten Ergebnisse belegen den bedeutenden elektronischen und sterischen Einfluss von Substituenten im Alkohol auf ihre Reaktivität in dieser Umsetzung. Kurzkettige Alkohole erreichen mehr als 30 Umsätze pro Mol Katalysator und Minute. Elektronenanziehende Gruppen verringern die Reaktivität beträchtlich, so dass sowohl Phenol als auch Trichlorethanol bei 60°C gar nicht mehr reagieren. Carbonsäuren werden dagegen zu Silylestern umgesetzt, ein dem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ analoges Verhalten [2].

Bemerkenswert ist die Selektivität der Alkoholyse des Triäthylsilans mit I als Katalysator in Gegenwart von Gruppen, die hydrosiliert werden können. Mit 3-Buten-1-ol (90 Umsätze pro Mol Katalysator und Stunde), 3-Butin-1-ol (27 Umsätze), 3-Buten-2-ol (50 Umsätze) sowie 2-Buten-1-ol (208 Umsätze) reagiert die Hydroxygruppe jeweils vollständig, bevor die Bildung von Nebenprodukten durch die Anlagerung von Et_3SiH an die Doppel- oder Dreifachbindung beobachtet wird. In Alkoholen mit einer Ketogruppe (3-Methyl-3-hydroxy-butanon-2 bzw. Hydroxy-aceton) wird ebenfalls der Silylether gebildet, ohne dass eine merkliche Reduktion

TABELLE 1

REAKTIVITÄT VON n-ALKANOLEN ($6,28 \times 10^{-3}$ mol Alkanol, $6,28 \times 10^{-3}$ mol Et_3SiH und $2,6 \times 10^{-5}$ mol Komplex I bei 18°C in THF)

Alkanol	Umsätze pro mol I und Stunde	Reaktionszeit für eine vollständige Umsetzung (h)
Methanol	2500	0.1
Ethanol	1500	0.16
n-Propanol	710	0.33
n-Butanol	490	0.5
n-Pentanol	230	1.0
n-Hexanol	170	1.4

TABELLE 2

REAKTIVITÄT VON SEKUNDÄREN UND TERTIÄREN ALKOHOLEN (6.28×10^{-3} mol Alkohol, 6.28×10^{-3} Et_3SiH und 2.6×10^{-5} mol Komplex I in THF)

Alkohol	Temperatur (°C)	Umsätze pro mol I und Stunde
2-Propanol	18	580
2-Butanol	18	70
Cyclohexanol	18	15
t-Butanol	18	6 ^a
(-)-Menthol	60	10 ^a
Neomenthol	60	5.5 ^a
Milchsäureethylester	60	62

^a 120 Umsätze wurden nach 12–24 h erreicht.

der Ketogruppe eintritt. So werden mit Aceton bei 18°C auch nur 5 Umsätze pro Mol Katalysator in einer Stunde erreicht.

Die Alkoholyse hängt sehr deutlich vom verwendeten Lösungsmittel ab. Im polaren THF verläuft die Reaktion etwa 100 mal schneller als in Toluol. Aufgrund dieser starken Lösungsmittelabhängigkeit sind ionische Zwischenstufen für diese Reaktion anzunehmen.

Triethylsiliciumdeuterid reagiert mit dem Milchsäureester mit etwa halbierten Geschwindigkeit im Vergleich zum Et_3SiH (Fig. 1). Mit deuteriertem Milchsäureester ist die Geschwindigkeit hingegen kaum verändert (Fig. 2). Diese Befunde sind im Einklang mit den Ergebnissen kinetischer Messungen mit dem System Et_3SiH /Milchsäureester/Komplex I bei 60°C. Die Reaktionsordnungen der beteiligten drei Komponenten wurden dabei aus den jeweiligen Zeitumsatzkurven bestimmt. Für das Silan und den Rutheniumkomplex ergibt sich eine 1. Ordnung, während die Alkoholyse unabhängig von der Konzentration des Milchsäureesters ist.

Es ist zu erwarten, dass dieses Ergebnis nicht auf die sehr reaktiven n-Alkanole übertragen werden kann. Eine für n-Octanol bei 0°C ermittelte Reaktionsordnung von 0.6 deutet das bereits an.

Aus dem unterschiedlichen Verhalten der Alkohole ist auf zwei Reaktionswege zu

TABELLE 3

REAKTIVITÄTEN VON SUBSTITUIERTEN ALKOHOLEN UND CARBONSÄUREN (6.28×10^{-3} mol Substrat, 6.28×10^{-3} mol Et_3SiH und 2.6×10^{-5} mol Komplex I bei 18°C in THF)

Substrat	Umsätze pro mol I und Stunde	Gesamtumsatz
Hydroxyaceton	250	vollst. Umsatz nach 1 h
Glykolsäurebutylester	10	60 nach 6 h
2-Chlorethanol	12	50 nach 4 h
2-Methoxyethanol	56	vollst. Umsatz nach 4.3 h
Essigsäure	68	vollst. Umsatz nach 3.5 h
Milchsäure	2000	vollst. Umsatz nach 5 min

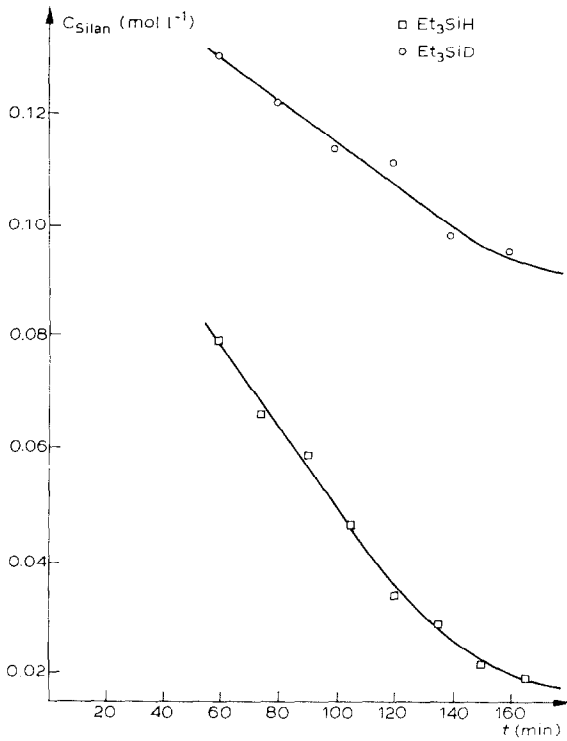


Fig. 1. Die Zeitumsatzkurven für die Umsetzung des Milchsäureethylesters mit Et_3SiD bzw. Et_3SiH in Gegenwart von I bei 60°C .

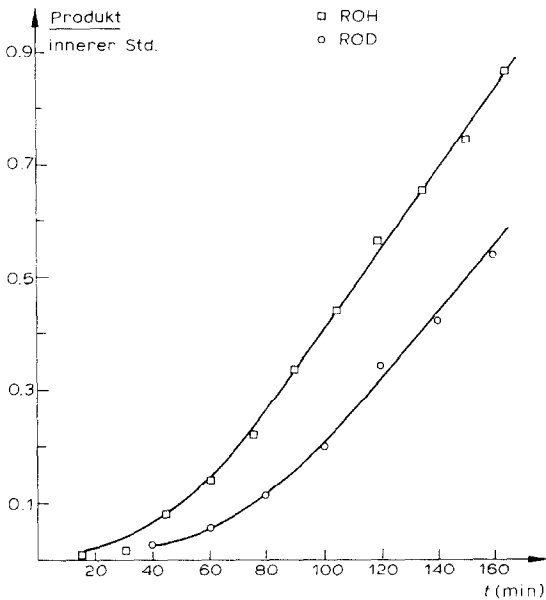


Fig. 2. Die Zeitumsatzkurven der Alkoholyse von Et_3SiH mit $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOEt}$ bzw. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OD})\text{COOEt}$ in Gegenwart von I bei 60°C .

schliessen, die darauf begründet sein können, dass der Alkohol und das Silan um den Katalysatorkomplex konkurrieren. Basische und sterisch nicht gehinderte, d.h. kurzkettige n-Alkanole können wahrscheinlich bevorzugt mit dem Katalysatorkomplex reagieren, so dass ein geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt mit dem Silan nachfolgt. Mit diesen Alkoholen tritt deshalb auch keine Induktionsperiode auf. Die Bildung von Ruthenium(II)alkoholatkomplexen als Teilschritt von Katalysen ist eine bekannte Reaktion [10]. Sterisch gehinderte oder weniger basische Alkohole werden dagegen nicht direkt mit dem Rutheniumkomplex in Wechselwirkung treten; sie können, wie in der Literatur vorgeschlagen [6,8], erst mit einer an das Zentralmetall gebundenen Triethylsilylgruppe reagieren. Im Einklang damit kann die Induktionsperiode, die bei den weniger reaktiven Alkoholen auftritt, durch eine vorherige Zugabe von Et_3SiH zum Katalysatorkomplex eliminiert werden, aber nicht durch die vorherige Zugabe des Alkohols.

Für Alkohole sind danach Reaktionsordnungen von 0 bis 1 in Abhängigkeit vom Silan, Alkohol sowie dem Katalysatorkomplex zu erwarten. In der Literatur wird für $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ und verschiedene Iridiumkomplexe Unabhängigkeit von der Konzentration des Methanols bzw. Ethanol angegeben [7,8], während für einen Eisenkomplex, $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ und Ethanol alle drei Komponenten nach 1. Ordnung in die Reaktion eingehen [6].

Es ist anzunehmen, dass der eigentlich aktive Katalysatorkomplex, der in der Induktionsperiode entsteht, ein Hydridkomplex ist, der entsprechend der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$ mit Et_3SiH [11,12] bei der Reaktion von 1 mit Et_3SiH entstehen kann. Dabei wird Et_3SiCl freigesetzt, das als Nebenprodukt auch nachgewiesen werden konnte (GC/MS-Kopplung).

Ähnliche Komplexe wie $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_4\text{RuCl}_2$ erwiesen sich als praktisch inaktiv.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Alkohole und das Triethylsilan wurden getrocknet und destilliert. Das THF wurde für jeden Versuch über Kalium unter Argon destilliert. Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Der Komplex 1 wurde nach einer bekannten Vorschrift [9] hergestellt.

Die Reaktionen wurden mit einem Gaschromatographen der Firma Varian Typ Aerograph 1200 verfolgt, wobei 2 m Metallsäulen (\varnothing 2 mm), die mit 4% FFAP bzw. SE30 auf Chromosorb beschickt waren, verwendet wurden.

Versuchsvorschrift

5–6 ml destilliertes THF, 0,5 ml innerer Standard (Toluol oder *p*-Xylol) und 1 ml Triethylsilan ($6,28 \times 10^{-3}$ mol) werden mit $6,28 \times 10^{-3}$ mol des Alkohols unter Argon vorgegeben. Dabei wird das Flüssigkeitsvolumen mit 7,4 ml durch Variation der Lösungsmittelmenge konstant gehalten, um für alle Versuche die gleiche Katalysatorkonzentration zu erhalten ($3,55 \times 10^{-3}$ mol l^{-1}). Anschliessend werden 10 mg des Komplexes $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ($2,63 \times 10^{-5}$ mol) im Argonstrom zugesetzt. Die Identifizierung der Produkte erfolgte gaschromatographisch durch Vergleiche mit bekannten Verbindungen, daneben auch über eine GC/MS-Kopplung und zum Teil nach Aufarbeitung und Isolierung spektroskopisch.

Dank

Herrn Dr. Dixneuf (Universität Rennes), mit dem gemeinsam ein Forschungsprojekt betrieben wurde, zu dem diese Arbeit gehört, danken wir für die Beiträge, die unsere Untersuchungen ermöglicht haben.

Literatur

- 1 L.H. Sommer und H.E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1521.
- 2 A.J. Chalk, *Chem. Comm.*, (1970) 847.
- 3 R.J.P. Corriu und J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 135.
- 4 R.J.P. Corriu und J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 7.
- 5 N.J. Archer, R.N. Haszeldine und R.V. Parish, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 695.
- 6 R.N. Haszeldine, R.V. Parish und B.F. Riley, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1980) 705.
- 7 S.N. Blackburn, R.N. Haszeldine, R.V. Parish und J.H. Setchfield, *J. Organometal. Chem.*, 192 (1980) 329.
- 8 J. Drwyer, H.S. Hilal und R.V. Parish, *J. Organometal. Chem.*, 228 (1982) 191.
- 9 H. Singer, E. Hademer, U. Oehmichen und P. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, 178 (1979) C13.
- 10 A. Dobson und S.D. Robinson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 137.
- 11 P. Svoboda, R. Rericha und J. Hetflejš, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 39 (1974) 1324.
- 12 C. Eaborn, K. Odell und A. Pidcock, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 93.