

Preliminary communication

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarboxylierung

XIII *. Kationische Ether-Phosphan-Ruthenium(II)-Komplexe als potentielle Katalysatoren zur homogenen Hydrierung von Aldehyden

Ekkehard Lindner*, Uwe Schober und Michael Stängle

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 22. Juni 1987)

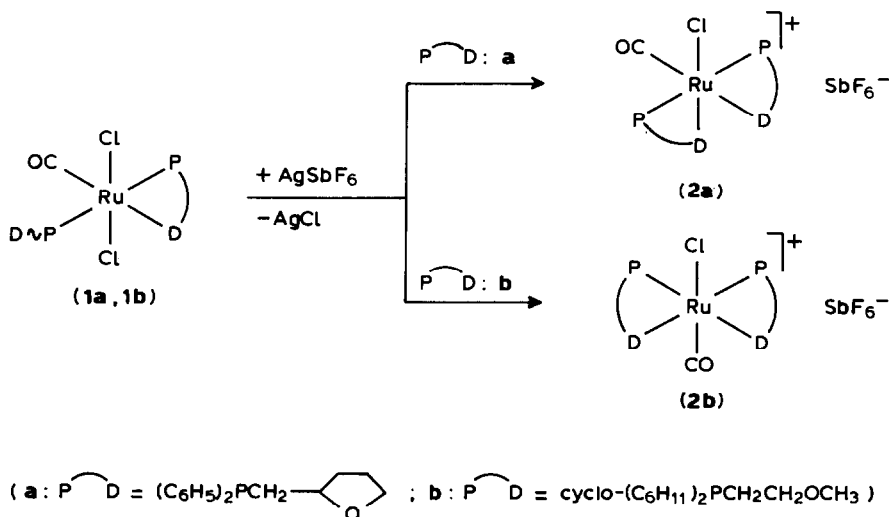
Abstract

Depending on the ether phosphine ligand used viz., $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ (**a**) or $\text{cyclo-(C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**b**), Cl^- abstraction from $\text{trans-Cl}_2(\text{OC})\text{Ru}(\overline{\text{PO}})(\text{P}\sim\text{O})$ (**1a,1b**) results in the formation of the cationic complex $[\text{cis-Cl}(\text{OC})\text{-Ru}(\overline{\text{PO}})_2][\text{SbF}_6]$ (**2a**) or $[\text{trans-Cl}(\text{OC})\text{Ru}(\overline{\text{PO}})_2][\text{SbF}_6]$ (**2b**), respectively. **2a** and **2b** are of potential catalytic interest for hydrogenation reactions. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR studies on solutions of **2a** reveal that only one Ru–O bond is present, which is in contrast to the solid.

In der Methanolhydrocarboxylierung steuern mehrzählige Ether-Phosphan-Liganden die Reaktion mit hoher Effizienz zu sauerstoffhaltigen C_2 -Produkten [2,3]. Zur Gewinnung von Ethanol hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Gesamtreaktion zweistufig durchzuführen [4,5] und den primär entstandenen Acetaldehyd in einem nachgeschalteten Schritt zu hydrieren. Durch hervorragende Aktivität bei der katalytischen Hydrierung organischer Carbonylfunktionen zeichnen sich Ruthenium-Verbindungen aus [6,7]. Dabei sind an geeignete Katalysatoren vor allem folgende Forderungen zu stellen [8]: sie müssen mindestens über eine CO-Gruppe verfügen, da andernfalls durch Substrat-Decarboxylierung die Gefahr möglicher Katalysator-Desaktivierung besteht. Angriff des Edukts am und Ablösung des Produkts vom Katalysatorzentrum werden durch reversibel verdrängbare Liganden ermöglicht. Schliesslich sollte es sich um Ruthenium(II)-Verbindungen

* Für XII. Mitteilung siehe Lit. 1.

handeln, da für dieses Metall bei Hydrierungen das Redoxpaar $\text{Ru}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{IV}}$ gegenüber $\text{Ru}^0 \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{II}}$ begünstigt scheint. Diesen Vorgaben entsprechen die von uns dargestellten Komplexe $[\text{Cl}(\text{OC})\text{Ru}(\text{PO})_2][\text{SbF}_6^-]$ (**2a,2b**), die damit potentielle Hydrierkatalysatoren darstellen.



Man erhält die blassgelben, recht luftstabilen Verbindungen **2a,2b**, die sich in Solventien mittlerer Polarität leicht lösen, in guten Ausbeuten durch Chloridabstraktion aus den Mono-Chelat-Komplexen **1a,1b** [9] mittels AgSbF_6 in siedendem Aceton oder THF; ihren monomeren Aufbau bestätigen die Felddesorptions-Massenspektren. Die Carbonylfunktion gibt sich in den IR-Spektren (KBr) beider Komplexe durch je eine, gegenüber den Ausgangsverbindungen **1a,1b** um 31 (**2a**) bzw. 15 cm^{-1} (**2b**) kurzweilig verschobene, scharfe Bande zu erkennen. Zwei weitere intensive Absorptionen sind auf die dreifach entarteten SbF_6^- -Valenz- und -Deformationsschwingungen (T_{1u}) zurückzuführen. In den Spektren beider Komplexe beobachtet man im für $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ charakteristischen Bereich nur eine, gegenüber denen nicht koordinierter Etherreste langweilig verschobene Bande. Zumindest im festen Zustand fungieren damit jeweils beide Ether-Phosphan-Liganden zweizählig.

Dieser Befund trifft für **2b** auch in Lösung zu: im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Aceton, -40°C) erscheint nur eine Resonanz, mit 74 ppm bei vergleichsweise sehr tiefem Feld [9]. Hieraus lässt sich *cis*-Position der Phosphoratome jeweils *trans* zu den Ether-Sauerstoff-Atomen ableiten.

Komplizierte Verhältnisse liegen bei **2a** vor: im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Aceton, -40°C) erkennt man insgesamt vier AB-Signalsätze, wobei die relative Intensität der einzelnen Spektren mit Messtemperatur und Solvens variiert. Die Zuordnung gelang mit 2D- ^{31}P -Korrelationen [10] und anschließender Simulation [11] (vgl. Fig. 1). Ausschliesslich *trans*-Anordnung der Phosphoratome wird durch den Betrag der $^2J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten im Bereich um 310 Hz belegt [9,12]. Eine endgültige Zuordnung einzelner AB-Teilspektren zu definierten Strukturvarianten oder diastereomeren Formen [9,12] ist nicht möglich; allerdings legen die grossen Differenzen in den chemischen Verschiebungen der A- und B-Teile in den Spektren a und b (vgl. Fig. 1) in Lösung, im Gegensatz zum Festkörper, Strukturvarianten mit nur

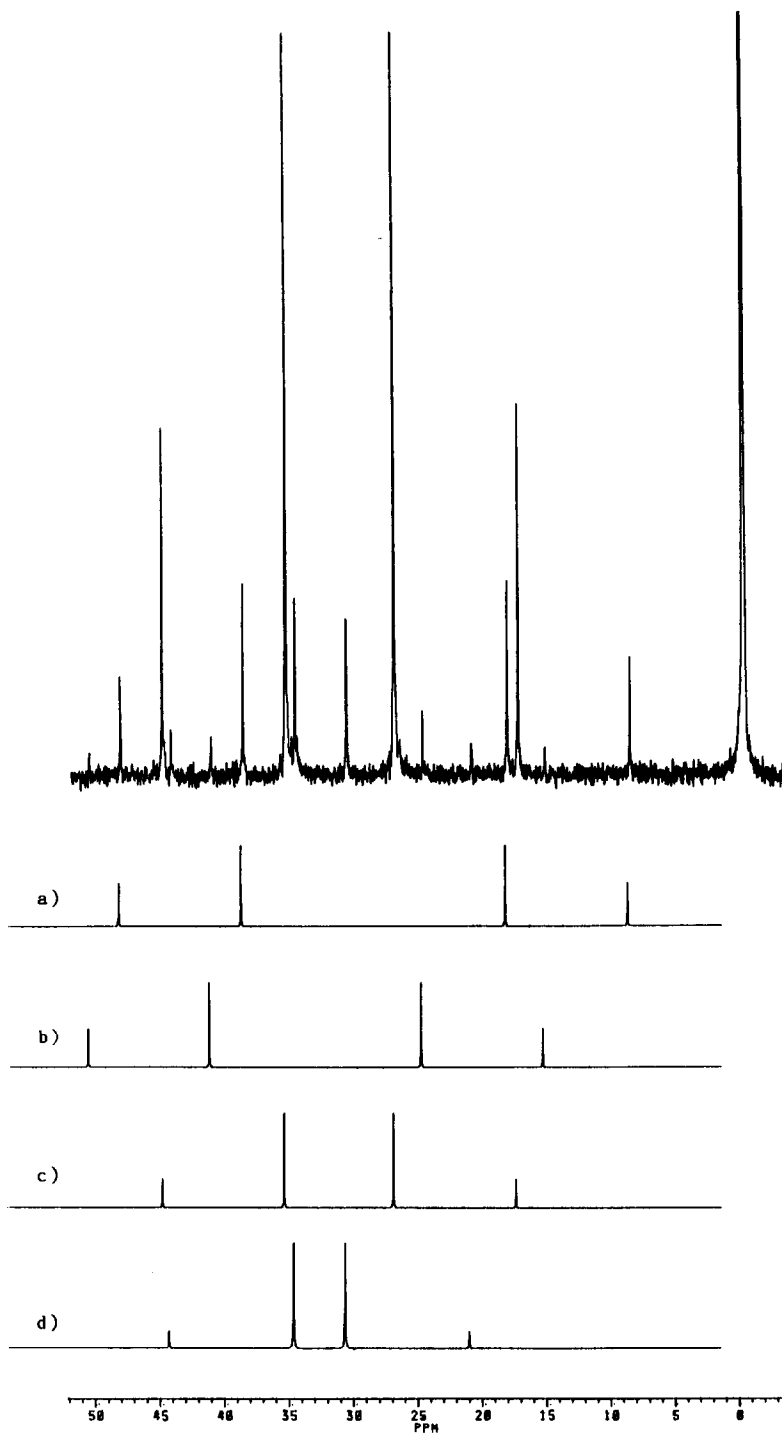


Fig. 1. Gemessenes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Aceton, -40°C) und simulierte AB-Signalsätze a–d von **2a**

noch einer Ruthenium–Sauerstoff-Bindung nahe. Orientierende erste Untersuchungen zur Addition von CO an **2a,2b** lassen den Schluss zu, dass unter den angewandten Reaktionsbedingungen (20 °C, 1 bar CO-Druck) CO-Addition zu substitutionslabilen Verbindungen führt, ein Befund, der für kationische Metall(II)-Verbindungen nicht überrascht. Deutlich verschoben war jedoch nach Einleitung von CO das im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2a** über die relativen Intensitäten der einzelnen AB-Signalsätze beobachtbare Isomerenverhältnis. Dies lässt sich mit intermediärer, reversibler Koordination von CO nach Lösen einer Ru–O-Bindung und anschließender Dissoziation des Kohlenmonoxids unter erneuter Ausbildung eines Metall-Ether-Kontakts erklären. Die bei diesen Gleichgewichtsreaktionen zu durchlaufenden, fünffach koordinierten Übergangszustände geben Anlass zu Isomerisierungen.

Eine derartig ausgeprägte Labilität zumindest einer der beiden Ruthenium–Sauerstoff-Bindungen ist im Hinblick auf katalytische Verwendung solcher Komplexe überaus günstig und wünschenswert.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in gereinigter Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre [13] durchgeführt, Lösungsmittel waren getrocknet und Schutzgas-gesättigt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen **1a,1b** erfolgte nach [9].

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 2a,2b. Zu einer Lösung von ca. 0.5 mmol der entsprechenden Mono-Chelat-Verbindung **1a,1b** in 70 ml Aceton oder THF gibt man bei Siedehitze rasch einen 10proz. Überschuss von AgSbF_6 in 20 ml Aceton. Nach 15 min lässt man abkühlen und rührt die entstandene gelbe Suspension anschliessend noch 2 h bei Raumtemperatur. Zur Entfernung von AgCl lässt man 1 d absitzen und filtriert langsam über eine Soxhlet-Hülse ab. Die letzten 5% der AgCl -Suspension werden verworfen. Im Fall von **2a** ersetzt man das Solvens durch die gleiche Menge Toluol und fügt dann diesselbe Menge n-Hexan hinzu. Eine Trübung der Lösung darf nicht auftreten. Zur Isolierung von **2b** gibt man nach demselben Verfahren zur abfiltrierten Reaktionslösung (D4) Diethylether. Nach Beendigung der sich bei beiden Komplexen über mehrere d hinziehenden Kristallisation dekantiert man die Mutterlösung ab und wäscht den Rückstand mit Diethylether. Anschliessende Vakuumtrocknung liefert **2a,2b** in analysenreiner Form.

Carbonylchloro-cis-trans-bis(diphenyltetrahydrofurfurylphosphan-O,P)ruthenium(II)-hexafluoroantimonat (2a). Einwaage 340 mg (0.46 mmol) **1a**. Ausbeute 272 mg (63%). Zers.-P. 189 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 1968 sst ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$), 1003 m-st ($\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$), 660 sst ($\nu(\text{SbF}_6)$). FIR (Polyethylen, cm^{-1}): 291 sst ($\delta(\text{SbF}_6)$). (Gef.: C, 44.33; H, 4.27; Cl, 3.94; F, 11.79; Ru, 11.04; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{35}Cl), 705 (Kation). $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{ClF}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{RuSb}$ ber.: C, 44.68; H, 4.07; Cl, 3.77; F, 12.11; Ru, 10.74%; Molmasse 940.9).

Carbonylchloro-cis-bis[(dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphan-O,P)ruthenium(II)-hexafluoroantimonat (2b). Einwaage 350 mg (0.49 mmol) **1b**. Ausbeute 260 mg (58%). Zers.-P. 162 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 1952 sst ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$), 1060 m ($\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$), 662 sst ($\nu(\text{SbF}_6)$). FIR (Polyethylen, cm^{-1}): 289 sst ($\delta(\text{SbF}_6)$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton, –40 °C): δ (ppm) 73.6 (s). (Gef.: C, 40.13; H, 5.97; Cl, 3.93; F, 11.99; Ru, 10.35; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{35}Cl), 677 (Kation). $\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{ClF}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{RuSb}$ ber.: C, 40.79; H, 6.40; Cl, 3.88; F, 12.49; Ru, 11.07%; Molmasse, 912.9).

Spektren, Elementaranalysen. Felddesorptions-Massenspektren: Varian MAT 711 A (8 kV, 50°C). IR-Spektren: Beckman IR 12, Bruker IFS 114 c. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und AC 80 (32.39 bzw. 32.44 MHz; ext. Standard 1% Phosphorsäure/Aceton- d_6). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Perkin-Elmer Atomabsorptionsspektrometer Modell 4000.

Dank. Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der Degussa AG sind wir für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E. Lindner und U. Schober, *Inorg. Chem.*, im Erscheinen.
- 2 E. Lindner, H.A. Mayer und P. Wegner, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2616.
- 3 E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C37.
- 4 E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger und B. Steger, *J. Organomet. Chem.*, im Erscheinen.
- 5 E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz und P. Wegner, *Z. Naturforsch., B*, im Erscheinen.
- 6 R.A. Sánchez-Delgado, J.S. Bradley und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 399.
- 7 J. Tsuji und H. Suzuki, *Chem. Lett.*, (1977) 1085.
- 8 R.A. Sánchez-Delgado, N. Valencia, R.-L. Márquez-Silva, A. Andriollo und M. Medina, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1106.
- 9 E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert und P. Wegner, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 10 COSY 45, 256 Experiments à 64 Scans, Datenmatrix 512 1 K.
- 11 Programm PANIC der Fa. Bruker Spectrospin zur Simulation von NMR-Spektren.
- 12 E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 761.
- 13 H.L. Krauss, *Nachr. Chem. Techn.*, 16 (1968) 260.