

Journal of Organometallic Chemistry, 379 (1989) 165–170
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20258

Mechanistische Untersuchungen zur Isomerisierung von Allylkohol zu Propionaldehyd mit dem Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ als Katalysator

Meinhard Langenbahn, Klaus Bernauer und Georg Süss-Fink *

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

(Eingegangen den 12. Juli 1989)

Abstract

The trinuclear cluster anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ catalyses the isomerisation of allylic alcohol to propionaldehyde at room temperature. The reactivity of other allylic systems is markedly dependent upon the substituents: while 2-butene-1-ol and 1-pentene-3-ol are also isomerised, the homologues 2-methyl-2-propene-1-ol, 3-phenyl-2-propene-1-ol remain unchanged. The catalytic mechanism is discussed on the basis of the kinetic data and of isotope labelling studies: the reaction probably proceeds through the intermediacy of intact Ru_3 clusters.

Zusammenfassung

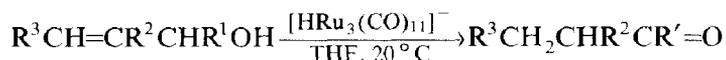
Das dreikernige Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ katalysiert die Isomerisierung von Allylkohol zu Propionaldehyd bei Raumtemperatur. Die Reaktivität anderer Allylsysteme ist stark von den Substituenten abhängig: während Crotylkohol und 1-Ethylallylkohol ebenfalls isomerisiert werden, bleiben die Homologen Methallylkohol und Zimtalkohol unverändert. Der Mechanismus der Katalyse wird auf der Grundlage der kinetischen Daten und von Isotopenmarkierungsexperimenten diskutiert: die Reaktion verläuft wahrscheinlich über intakte Ru_3 -Clusterintermediate.

Einleitung

Das Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ ist aufgrund seiner vielfältigen katalytischen Eigenschaften interessant [1]. Mit Olefinen katalysiert es eine ganze Palette von Reaktionen wie die Isomerisierung [2], die Hydrierung [3], die Hydrosilylierung [3], die Silacarboxylierung [3,4] und die Hydroformylierung [3,5,6]. Wir berichten hier über die katalytische Isomerisierung von β -hydroxysubstituierten Olefinen (allylische Alkohole) zu den entsprechenden Carbonylverbindungen in Gegenwart katalytischer Mengen von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$.

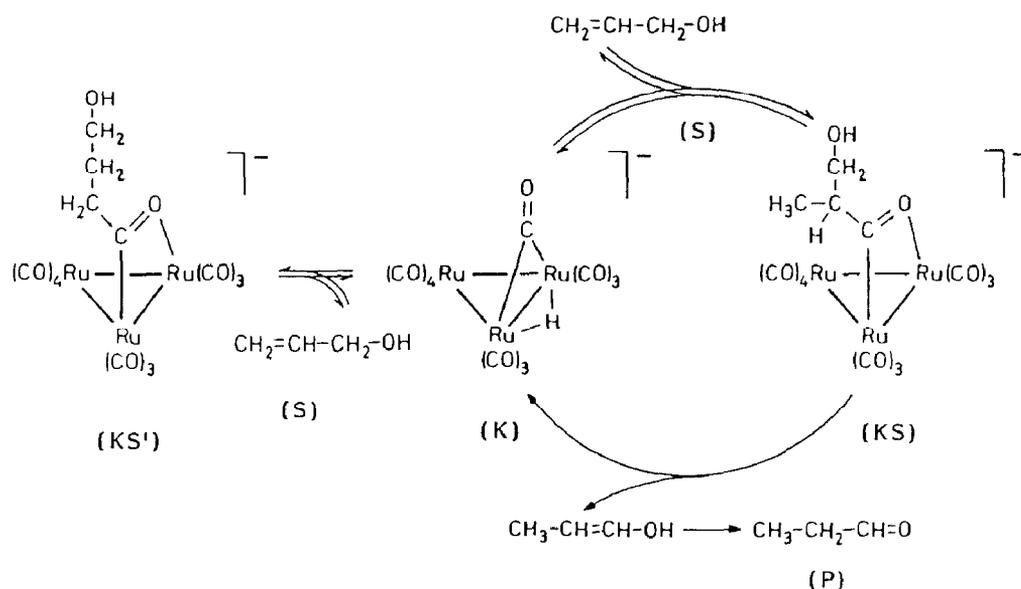
Ergebnisse und Diskussion

Allylalkohol, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$, wird in Gegenwart katalytischer Mengen des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ bei 22.5°C zu Propionaldehyd, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$, isomerisiert. Analog reagieren Crotylalkohol und 1-Ethylallylalkohol zu n-Butyraldehyd bzw. zu Diethylketon; die Umsetzung der substituierten Derivate verläuft aber deutlich langsamer. Dagegen reagieren die Allylsysteme Methallylalkohol und Zimtalkohol unter diesen Bedingungen nicht.



Das katalytisch aktive Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ wird als $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]$ -Salz der Lösung des betreffenden Allylsystems in Tetrahydrofuran zugesetzt. Das Infrarotspektrum zeigt, dass das $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ -Anion auch nach Beendigung der katalytischen Reaktion unverändert in der Reaktionslösung vorliegt; es kann zu etwa 90% als $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]$ -Salz zurückgewonnen werden.

Bei der Umsetzung des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit Ethylen wird ein anionischer μ_2 - η^2 -Propionylkomplex $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{OCCH}_2\text{CH}_3)]^-$ als Produkt angenommen [8]; die Abfangreaktion mit Säure ergibt den entsprechenden Neutralcluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{OCCH}_2\text{CH}_3)$ [8,9]. Es ist deshalb naheliegend, dass auch Allylalkohol und seine Derivate über einen intermediären π -Komplex an das Kohlenstoffatom der Carbonylbrücke des Clusters angelagert wird; dabei wird der Hydridligand auf das olefinische System übertragen (Schema 1). Im Gegensatz zum Ethylen kann Allylalkohol aber entweder über das Kohlenstoffatom C-3 oder über das Kohlenstoffatom C-2 an den Carbonylkohlenstoff des Clusters gebunden werden. Die Wiederablösung des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ führt dann entweder zurück zum allylischen Alkohol oder zum vinyllischen Alkohol, welcher dann zur entsprechenden Carbonylverbindung tautomerisiert.



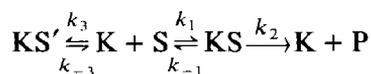
Schema 1. Vorschlag für den Katalysezyklus für die Isomerisierung von Allylalkohol zu Propionaldehyd mit dem Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ als Katalysator.

Tabelle 1

Katalytische Isomerisierung von allylischen Alkoholen mit $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$

Substituenten	Ausgangsverbindung	Produkte	k' ($\text{l mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Zyklen
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$	Allylalkohol	Propionaldehyd	0.382 ± 0.005	1100
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{CH}_3$	Crotylalkohol	n-Butyraldehyd	0.137 ± 0.003	72
$\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$	1-Ethylallylalkohol	Diethylketon	0.010 ± 0.001	18
$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$	Methallylalkohol	–	–	–
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$	Zimtalkohol	–	–	–

Die Kinetik der Isomerisierung lässt sich gaschromatographisch anhand der Abnahme des Allylalkoholsignals verfolgen. Für den vorgeschlagenen Mechanismus (Schema 1) lässt sich das Geschwindigkeitsgesetz formulieren durch den Ansatz (mit K = Katalysator, S = Substrat, P = Produkt, c = totale Konzentration, $[]$ = effektive Konzentration):



Mit der Quasistationaritätsbedingung $d[\text{KS}]/dt = 0$ und $d[\text{K}]/dt = 0$ ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{KS}] = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_{-3} \cdot c_{\text{K}} \cdot c_{\text{S}}}{c_{\text{S}} \cdot (k_2 \cdot k_3 + k_3 \cdot k_{-1} + k_1 \cdot k_{-3}) + k_{-3} \cdot (k_2 + k_{-1})}$$

Für die Grenzbedingung $c_{\text{S}} \cdot (k_2 \cdot k_3 + k_3 \cdot k_{-1} + k_1 \cdot k_{-3}) \ll k_{-3} \cdot (k_2 + k_{-1})$ erhält man ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Da die Katalysatorkonzentration c_{K} als konstante Grösse eingeht, ist ein kinetisches Verhalten pseudoerster Ordnung zu erwarten.

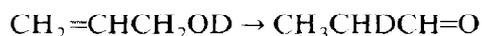
$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_2 + k_{-1}} \cdot c_{\text{K}} \cdot c_{\text{S}} = k' \cdot c_{\text{K}} \cdot c_{\text{S}} = k_{\text{obs}} \cdot c_{\text{S}}$$

In Übereinstimmung mit diesem Ansatz wird experimentell für den Bereich $4.0 \cdot 10^{-3} < c_{\text{K}} < 2.4 \cdot 10^{-2}$ mol/l und $0.5 < c_{\text{S}} < 2.6$ mol/l ein Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung gefunden (Tab. 1). Die proportionale Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration bei gleichbleibender Substratkonzentration für den angegebenen Konzentrationsbereich wurde ebenfalls nachgewiesen.

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Verlangsamung der Isomerisierung bei der Einführung von Substituenten: Die Isomerisierungsgeschwindigkeit nimmt vom Allylalkohol ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$) über Crotylalkohol ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}; \text{R}^3 = \text{CH}_3$) zu 1-Ethylallylalkohol ($\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$) ab (Tab. 1). Während die Isomerisierung die Alkylsubstitution an C-1 und C-3 noch toleriert, führt die Einführung eines Alkylsubstituenten an C-2 zur Blockierung der Reaktion: Methallylalkohol ($\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{CH}_3$) reagiert nicht. Die mangelnde Reaktivität des Zimtalkohols ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}; \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$) ist vermutlich auf die Mesomeriestabilisierung des Allylsystems durch den aromatischen Ring zurückzuführen. Eine ähnliche Reaktivitätsabstufung wurde auch bei der von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ katalysierten Isomerisierung von allylischen Alkoholen zu Carbonylverbindungen beobachtet [7].

Beim Versuch, die in Schema 1 postulierten Clusteranionen durch Protonierung mit Tetrafluoroborsäure als Neutralcluster abzufangen, werden allerdings nur $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$ und $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ als Zersetzungsprodukte erhalten.

Isotopenmarkierungsexperimente zeigen, dass die Isomerisierung mit der in Schema 1 vorgeschlagenen Doppelbindungsverschiebung und einer anschliessenden Keto–Enol-Tautomerie erklärt werden kann: *O*-Deutero-allylkohol liefert ausschliesslich das an C-2 deuterierte Produkt. Das ^1H -NMR-Spektrum der isomerisierten Probe in CDCl_3 zeigt für die CH_3 -Gruppe ein triplettiertes Dublett (Intensitätsverhältnis: 1/1/1) bei 1.10 ppm [$J(\text{HH})$ 7.34 Hz, $J(\text{HD})$ 1.09 Hz], die CHD-Gruppe gibt zu einem komplizierten Signalmuster Anlass, das sich als triplettiertes Quartett von Dubletts interpretieren lässt [δ 2.44 ppm; $J(\text{HH})$ 7.34 Hz, 1.36 Hz; $J(\text{HD})$ 1.55 Hz]; bei dem als Dublett auftretenden Signal der CHO-Gruppierung [δ 9.79 ppm; $J(\text{HH})$ 1.36 Hz] ist die $^3J(\text{HD})$ -Kopplung nicht mehr zu erkennen.



Die Übertragung des Hydridliganden vom Metallgerüst des $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ -Anions auf das Allylfragment lässt sich ebenfalls durch Deuterierung nachweisen: Bei der Umsetzung des deuterierten Clusteranions $[\text{DRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit *O*-deuteriertem Allylkohol wird das Deuterium des Clusters innerhalb weniger Minuten gegen Wasserstoff ausgetauscht; das ^1H -NMR-Spektrum weist mit einem Singulett bei -12.56 ppm das protische Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ aus. Erwartungsgemäss wird dabei kein einheitlich deuterierter Propionaldehyd gefunden.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Sämtliche Reaktionen wurden routinemässig in einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und mit Argon gesättigt. Die organischen Substanzen waren käufliche Produkte, $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ wurde nach gängigen Literaturvorschriften [10,11] synthetisiert; zur Katalyse wurde immer nur die erste anfallende Kristallfraktion benutzt.

Analytik

Die Infrarotspektren wurden an einem Perkin–Elmer 580 Spektrometer vermessen, die Kernresonanzspektren an einem Gerät Bruker WP 80 SY. Für die gaschromatographischen Analysen stand ein Siemens Sichromat 3 Gaschromatograph mit einer FS-OV 1 (50 m) Kapillarsäule zur Verfügung.

Katalytische Isomerisierung von Allylkoholen

Eine Lösung von 20 mg (0,022 mmol) $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ in 10 ml (2 ml) THF wurde mit 25 mmol Allylkohol (0,48 mmol 1-Ethylallylkohol bzw. 1,78 mmol Crotylkohol) versetzt und 72 h bei 22.5°C gerührt. Danach wurde die flüssige Phase im Vakuum abdestilliert, der Umsatz wurde durch gaschromatographische Bestimmung des Produkts im Destillat ermittelt. Aus dem Rückstand konnte der eingesetzte Katalysator durch Fällung aus methanolischer Lösung als $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{N}]$ -Salz zu 90% zurückgewonnen werden.

Kinetische Messungen

Der zeitliche Verlauf der Isomerisierung wurde gaschromatographisch anhand der Abnahme des jeweiligen Allylkoholsignals ermittelt. In einem typischen Ansatz wurden 0.25 ml (3.75 mmol) Allylkohol und 20 mg (0.022 mmol) $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ in 2 ml THF und 0.1 ml 1,2-Methoxyethan als Standard bei $22.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ umgesetzt.

Isotopenmarkierungsexperimente

Darstellung von $[\text{NEt}_4][\text{DRu}_3(\text{CO})_{11}]$. Eine Lösung von 160 mg (0.25 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 10 ml $[\text{Aceton-}d_6]$ wurde mit 20 mg (0.48 mmol) NaBD_4 versetzt und 30 min bei 20°C gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand wurde in 10 ml CH_3OD aufgenommen. Nach Zugabe von mg (0.5 mmol) $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ in 5 ml CH_3OD wurde die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und auf -30°C abgekühlt. Nach 24 h wurde $[\text{NEt}_4][\text{DRu}_3(\text{CO})_{11}]$ in Form dunkelroter Kristalle isoliert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 125 mg (67%).

Darstellung von O-Deutero-allylkohol (und O-Deuteromethylallylkohol). Der Allylkohol (1 ml) wurde mit 10 ml D_2O versetzt und 24 h gerührt. Danach wurde das O-deutериerte Produkt mit zweimal 2 ml CDCl_3 extrahiert. Die vereinigten CDCl_3 -Extrakte wurden mit Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Diese Lösungen wurden direkt für die Isomerisierungsversuche eingesetzt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch überprüft [$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OD}$: $\delta(\text{CH})$ 5.92 ddt, $J(\text{HH})$ 17.25, 10.06, 5.01 Hz; $\delta(\text{CH}_c\text{H})$ 5.06 ddt, $J(\text{HH})$ 10.06, 2.14, 1.48 Hz; $\delta(\text{CHH}_t)$ 5.20 ddt, $J(\text{HH})$ 17.25, 2.14, 1.48 Hz; $\delta(\text{CH}_2\text{OD})$ 4.03 ppm dt, $J(\text{HH})$ 5.01, 1.48 Hz; $\{\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{OD}$: $\delta(\text{CH}_c\text{H})$ 4.88–4.80 m; $\delta(\text{CHH}_t)$ 5.00–4.90 m; $\delta(\text{CH}_2)$ 4.03–3.98 m; $\delta(\text{CH}_3)$ 1.75–1.68 ppm m]].

Dank

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk, der Karl-Winnacker-Stiftung sowie dem Minister für Forschung und Wissenschaft des Landes Nordrhein-Westfalen. Dem geschäftsführenden Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der RWTH Aachen danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Zu Dank verpflichtet sind wir darüberhinaus dem Johnson Matthey Technology Centre für eine Spende von Ruthenium(III)-chlorid-hydrat.

Literatur

- 1 G. Süß-Fink, Nachr. Chem. Techn. Lab., 36 (1988) 1110.
- 2 G. Süß-Fink, unveröffentlicht; vgl. Habilitationsschrift, Universität Bayreuth (1983).
- 3 G. Süß-Fink und J. Reiner, J. Mol. Catal., 16 (1982) 231.
- 4 G. Süß-Fink, Angew. Chem., 94 (1982) 72; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 73; Angew. Chem. Suppl., (1982) 71.
- 5 G. Süß-Fink, J. Organomet. Chem., 193 (1980) C20.
- 6 G. Süß-Fink und G. Schmidt, J. Mol. Catal., 42 (1987) 361.
- 7 A.J. Deeming und S. Hasso, J. Organomet. Chem., 114 (1976) 313.

- 8 G. Süss-Fink und G. Herrmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 735.
- 9 C.E. Kampe, N.M. Boag und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2896.
- 10 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und G. Süss (-Fink), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1356.
- 11 G. Süss-Fink, *Inorg. Synth.*, 24 (1986) 168.