

*Journal of Organometallic Chemistry*, 368 (1989) 103–109  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09786

## Rutheniumcluster als Katalysatoren für die Carbonylierung von cyclischen Aminen

Georg Süß-Fink \*, Meinhard Langenbahn und Thomas Jenke

*Institut für Anorganische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. Dezember 1988)

### Abstract

The tri- and tetra-nuclear ruthenium clusters  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  and  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$  have been found to catalyse the carbonylation of cyclic amines such as piperidine, 3-methylpiperidine, pyrrolidine, heptamethylene imine, morpholine and piperazine to give the corresponding formamides. The catalytic reaction works with only carbon monoxide or a mixture of carbon dioxide and hydrogen. In the case of the neutral catalyst precursor, carbamoyl clusters of the type  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2, \eta^2\text{-OCNR}_2)$  have been isolated from the reaction mixture.

### Zusammenfassung

Die drei- und vierkernigen Rutheniumcluster  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  und  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$  katalysieren die Carbonylierung von cyclischen Aminen wie Piperidin, 3-Methylpiperidin, Pyrrolidin, Heptamethylenimin, Morpholin und Piperazin zu den entsprechenden Formamiden. Die katalytische Reaktion läßt sich sowohl mit Kohlenmonoxid als auch mit einer Mischung von Kohlendioxid und Wasserstoff als Carbonylierungsmittel durchführen. Im Falle des neutralen Katalysatorvorläufers wurden Carbamoylcluster des Typs  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2, \eta^2\text{-OCNR}_2)$  aus der Reaktionsmischung isoliert.

### Einleitung

Die Carbonylierung organischer Substrate gehört zu den wichtigen Aufbau- und Funktionalisierungsreaktionen. In verschiedenen Arbeiten ist die Eignung von Rutheniumclustern für die Carbonylierung von Aminen zu Formamiden beschrieben: Kealy et al. fanden, daß  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in Gegenwart von Allen die Bildung von

\* Author to whom correspondence should be addressed. New address: Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Suisse.

Tabelle 1

Katalytische Carbonylierung cyclischer Amine mit Kohlenmonoxid (Reaktionsbedingungen: 20 ml THF, 2 ml bzw. 2 g Substrat, 70 bar CO, 24 h A: 100 mg  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , 185 °C; B: 100 mg  $\text{Na}[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ , 190 °C)

Substrat	Produkt	Selektivität <sup>a</sup>	Ausbeute <sup>a</sup>	Kat. Umsatz <sup>b</sup>
Piperidin	<i>N</i> -Formylpiperidin (1)	A: 99.9 B: 99.9	99.0 98.0	117 120
Piperidin <sup>c</sup>	<i>N</i> -Formylpiperidin (1)	A: 99.9 B: 99.9	96.1 97.3	993 1002
3-Methylpiperidin	<i>N</i> -Formyl-3-Methylpiperidin (2)	A: 99.9 B: 99.9	98.8 96.4	105 103
Pyrrolidin	<i>N</i> -Formylpyrrolidin (3)	A: 99.9 B: 99.9	93.1 95.2	121 86
Heptamethylenimin	<i>N</i> -Formylazacyclooctan (4)	A: 99.9 B: 99.9	94.2 98.3	94 99
Morpholin	<i>N</i> -Formylmorpholin (5)	A: 99.9 B: 99.9	95.5 77.2	76 70
Piperazin	<i>N</i> -Formylpiperazin (6)	A: 28.8 B: 43.4	28.8 43.4	41 64
	<i>N</i> -Diformylpiperazin (7)	A: 71.2 B: 56.6	71.2 56.6	103 84

<sup>a</sup> ± 0.1 mol-%. <sup>b</sup> mol Produkt/mol Katalysator. <sup>c</sup> 16 ml Substrat.

Cyclohexylformamid aus Cyclohexylamin katalysiert [1], in einer breiter angelegten Untersuchung von Rempel et al. wurde die Carbonylierung verschiedener Amine mit den Clustern  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{OCOCH}_3)]_n$  und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  untersucht [2]. Watanabe et al. fanden, daß  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  ein wirkungsvoller Katalysator für die Carbonylierung vorwiegend primärer Amine ist; als Schlüsselspezies wurde dabei ein Carbamoylkomplex vorgeschlagen, der aber nicht charakterisiert werden konnte [3]. In dieser Arbeit berichten wir über die Carbonylierung cyclischer Amine zu den entsprechenden Formamiden mit CO in Gegenwart von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  oder  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  sowie mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  in Gegenwart von  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  oder  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$  als Katalysator; die als Intermediate vermuteten neutralen Carbamoylcluster wurden isoliert und vollständig charakterisiert.

## Ergebnisse und Diskussion

Die cyclischen Amine Piperidin, 3-Methylpiperidin, Pyrrolidin, Heptamethylenimin und Morpholin (allgemeine Formel  $\text{R}_2\text{NH}$ ) reagieren in Gegenwart von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  oder von  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{12}]^-$  mit Kohlenmonoxid in Tetrahydrofuranlösung zu den entsprechenden Formamiden 1–5; im Falle von Piperazin werden sowohl das Monoformylderivat 6 als auch das Diformylderivat 7 erhalten (Tab. 1). Die Selektivität ist in allen Fällen größer als 99.9%. Im Fall des Clusteranions  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  liegt der Katalysator nach Beendigung der Reaktion unverändert vor und kann zurückgewonnen werden, im Fall des Neutralclusters lassen sich aus der Reaktionslösung die entsprechenden Carbamoylcluster 8–13 isolieren, die ebenfalls für weitere Ansätze katalytisch aktiv sind.

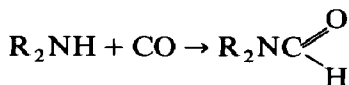


Tabelle 2

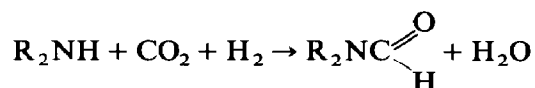
Katalytische Carbonylierung cyclischer Amine mit Kohlendioxid und Wasserstoff (Reaktionsbedingungen: 20 ml THF, 2 ml bzw. 2 g Substrat, 60 bar H<sub>2</sub>, 60 bar CO<sub>2</sub>, 140 °C, 24 h, 100 mg Na[HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>])

Substrat	Produkt	Selektivität <sup>a</sup>	Ausbeute <sup>a</sup>	Kat. Umsatz <sup>b</sup>
Piperidin	<i>N</i> -Formylpiperidin (1)	99.9	93.4	114
Piperidin <sup>c</sup>	<i>N</i> -Formylpiperidin (1)	99.9	93.5	114
Piperidin <sup>d</sup>	<i>N</i> -Formylpiperidin (1)	99.9	92.8	850
3-Methylpiperidin	<i>N</i> -Formyl-3-Methylpiperidin (2)	99.9	40.4	43
Pyrrolidin	<i>N</i> -Formylpyrrolidin (3)	99.9	91.3	98
Heptamethylenimin	<i>N</i> -Formylazacyclooctan (4)	99.9	77.1	79
Morpholin	<i>N</i> -Formylmorpholin (5)	99.9	62.5	50
Piperazin	<i>N</i> -Formylpiperazin (6)	67.1	67.1	98
	<i>N</i> -Diformylpiperazin (7)	32.9	32.9	51

<sup>a</sup> ±0.1 mol-%. <sup>b</sup> mol Produkt/mol Katalysator. <sup>c</sup> 100 mg [N(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>] als Katalysator.

<sup>d</sup> 10 ml Piperidin.

Mit dem vierkernigen Clusteranion [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup> als Katalysator kann die Carbonylierung statt mit Kohlenmonoxid auch mit einem Gemisch von Kohlendioxid und Wasserstoff durchgeführt werden (Tab. 2). Nach Beendigung der Katalyse ist der Katalysator unverändert und kann zurückgewonnen werden. Wird für diese Reaktion das dreikernige Clusteranion [HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]<sup>-</sup> eingesetzt, so findet sich anschließend ebenfalls das vierkernige Clusteranion [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup> in der Reaktionslösung. Dies ist in Einklang mit den Untersuchungen von Shore et al., die zeigen, daß die beiden Clusteranionen ineinander umgewandelt werden können [4].



Die Formamide 1–7 lassen sich destillativ (1 mbar, 50–100 °C) aus der Reaktionslösung isolieren. Dabei zersetzen sich allerdings die zunächst unverändert in der Reaktionslösung vorliegenden Katalysatoren. Mit Piperidin ergaben sich die höchsten, mit Morpholin die niedrigsten katalytischen Umsätze.

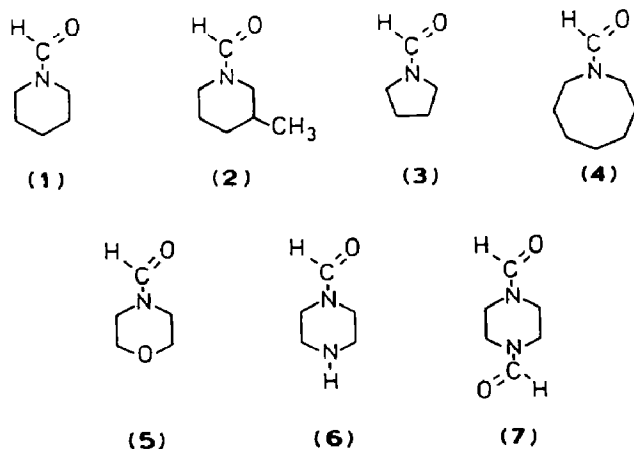


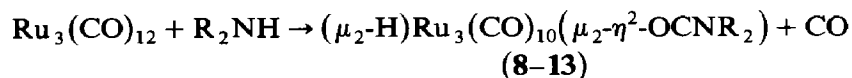
Tabelle 3

Spektroskopische Daten der Carbamoylcluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OCNR}_2)$ 

Cluster	R <sub>2</sub>	IR <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>
8	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	$\nu(\text{CO})$ 2100w, 2064vs, 2050vs 2024s, 2015vs, 1998vw, 1988vw, 1981w, 1957vw,br	-13.87 (s, 1H), 1.26–1.66 (m, 6H) 3.22–3.85 (m, 4H)
9	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	$\nu(\text{CO})$ 2095w, 2060vs, 2045vs, 2018s, 2010vs, 1995m, 1988vw, 1978w, 1955vw,br	-13.92 (s, 1H) 0.80–2.00 (m, 8H) 3.48–3.82 (m, 4H)
10	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	$\nu(\text{CO})$ 2103w, 2065vw, 2051vs, 2025s, 2015vs, 1999m, 1988vw, 1982w, 1955vw,br	-13.87 (s, 1H) 1.49–2.04 (m, 4H) 3.25–3.73 (m, 4H)
11	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	$\nu(\text{CO})$ 2099w, 2062vs, 2049vs, 2022s, 2014vs, 1996m, 1987vw, 1981w, 1955vw,br	-13.84 (s, 1H) 1.42–1.87 (m, 10H) 2.78–4.10 (m, 4H)
12	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	$\nu(\text{CO})$ 2102w, 2066vs, 2053vs, 2026s, 2016vs, 1999m, 1992vw, 1982w, 1958vw,br	-13.83 (s, 1H) 3.42–3.84 (m, 8H)
13	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CHO)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	$\nu(\text{CO})$ 2100w, 2065vs, 2050vs, 2028s, 2018vs, 1998m, 1990vw 1980w, 1945vw,br	-13.81 (s, 1H) 0.75–2.10 (m, 5H) 3.00–4.40 (m, 4H)

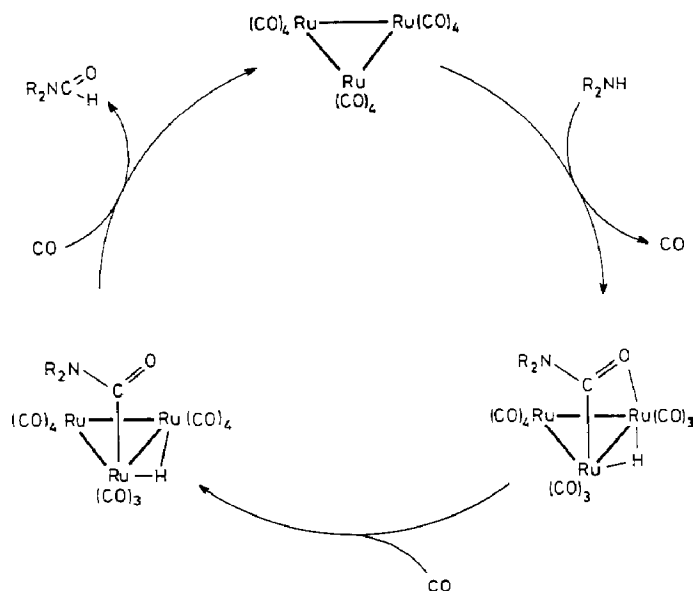
<sup>a</sup> Gelöst in Pentan. <sup>b</sup> Gelöst in CDCl<sub>3</sub>.

Mit dem Neutralcluster  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  bilden sich bei Zusatz desamins spontan die Carbamoylcluster **8–13**, die nach den IR-Spektren während der Katalyse vorliegen. Sie lassen sich dünnschichtchromatographisch isolieren und bilden mäßig luftempfindliche orangerote Kristalle. Im Fall des Piperidins wurde nachgewiesen, daß sich der Carbamoylcluster **8** mit gleichem Ergebnis anstelle von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  als Katalysator einsetzen läßt.



Die Komplexe **8–13** sind Analoga des von Kaesz aus Dodecacarbonyltriruthenium und Dimethylamin synthetisierten Carbamoylclusters  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\mu_2, \eta^2\text{-OCN}(\text{CH}_3)_2]$  [5]. Dies spiegelt sich klar im  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmuster der Infrarotspektren von **8–13** (Tab. 3) wieder, welches mit neun Banden terminaler Carbonylgruppen gut mit dem des bekannten [5] Komplexes übereinstimmt. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **8–13** findet sich neben den Signalen des cyclischen Substituenten am Stickstoff die Resonanz des Hydridliganden um  $\delta$  –13.9 ppm. Die Zusammensetzungen von **8–13** sind elementaranalytisch gesichert.

Die Carbamoylcluster **8–13** lassen vermuten, daß die Katalyse über den Angriff des Aminostickstoffs auf einen Carbonylliganden in  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  verläuft. Durch



Schema 1. Vorgeschlagener Katalysezyklus für die Carbonylierung cyclischer Amine mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  als Katalysator.

Wiedereintritt von CO in die Koordinationssphäre des Clusters dürfte es zu einer Ablösung des Formamides aus dem Carbamoyl- und Hydridliganden kommen, wodurch  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  zurückgebildet wird (Schema 1). Im Fall der anionischen Rutheniumcluster ließen sich allerdings keine Intermediate isolieren.

## Experimentelles

### Einsatzmaterialien

Alle benutzten Lösungsmittel und Katalyseinsatzstoffe wurden durch Destillation unter  $\text{N}_2$ -Schutz gereinigt. Kohlenmonoxid (99.9%), Kohlendioxid (99.995%) und Wasserstoff (99.999%) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Darstellung der Komplexe  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  [6],  $\text{Na}[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$  [7] und  $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  [8] wurde nach den Vorschriften der Literatur durchgeführt. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel der Firma ICN (Typ GF-DC 60A) verwendet.

### Analytik

IR-Spektren: Perkin-Elmer Infrared Spektralphotometer 580,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY Kernresonanzspektrometer, Gaschromatogramme: Siemens Sichromat 3 Gaschromatograph, GC/MS: Hewlett-Packard 5995A Gas Chromatograph/Mass Spectrometer, Mikroanalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer Mod. 1106.

### Katalytische Synthese der Formamide 1–7

Die katalytischen Umsetzungen wurden in einem Edelstahlautoklaven (Arbeitsvolumen 100 ml) durchgeführt. Dazu wurden 100 mg des Katalysators  $\text{Na}[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ ,  $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  oder  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in 20 ml Tetrahy-

drofuran gelöst und mit 2 ml (bzw. 2 g) des jeweiligen cyclischenamins versetzt. Danach wurde CO oder CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> (Tab. 1 und 2) aufgepreßt, anschließend der Autoklav 24 h auf der angegebenen Temperatur gehalten. Nach Abkühlen und Entspannen wurde die Reaktionslösung IR-spektroskopisch und gaschromatographisch untersucht, dann wurden die Formamide 1–7 destillativ im Vakuum abgetrennt. Die Produkte wurden massenspektroskopisch und gaschromatographisch durch Vergleich mit der authentischen Probe identifiziert.

#### *Darstellung der Carbamoylcluster 8–11*

Eine Lösung von 150 mg (0.24 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in 10 ml Tetrahydrofuran wurde mit einem Überschuß (1 ml) des entsprechendenamins versetzt und 30 min auf 40 °C erwärmt. Nach Entfernen der flüssigen Phase im Hochvakuum wurde der ölige Rückstand in 2 ml Methylenchlorid aufgenommen und dünnschichtchromatographisch (**8**: Cyclohexan/Methylenchlorid 9/1; **9**: Cyclohexan/Methylenchlorid 6/4; **10**: Cyclohexan/Methylenchlorid 6/4; **11**: Cyclohexan) getrennt. Das Produkt wurde aus der gelben Hauptbande (2.Zone) mit Methylenchlorid eluiert und aus Methylenchlorid (**11**), Methylenchlorid-Pentan (**8**) oder aus Methanol (**9,10**) kristallisiert.

**8** Gef.: C, 27.60; H, 1.64; N, 1.99. C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>11</sub>Ru<sub>3</sub>, Fp. 79 °C. ber.: C, 27.59; H, 1.59; N, 2.01%.

**9** Gef.: C, 28.47; H, 1.87; N, 2.03. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>11</sub>Ru<sub>3</sub>, Fp. 71 °C. ber.: C, 28.74; H, 1.84; N, 1.97%.

**10** Gef.: C, 26.13; H, 1.30; N, 2.10. C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>11</sub>Ru<sub>3</sub>, Fp. 95 °C. ber.: C, 26.40; H, 1.33; N, 2.05%.

**11** Gef.: C, 29.88; H, 2.09; N, 2.00. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>11</sub>Ru<sub>3</sub>, Fp. 122 °C (Zers.). ber.: C, 29.84; H, 2.09; N, 1.93%.

#### *Darstellung des Carbamoylclusters 12*

Zu einer Aufschlammung von 150 mg (0.24 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in 1 ml Tetrahydrofuran wurde 1 ml (11.5 mmol) Morpholin gegeben; die Mischung wurde 2 h bei 40 °C gerührt. Nach Abziehen der flüssigen Phase im Hochvakuum wurde der ölige Rückstand in 2 ml Methylenchlorid aufgenommen und dünnschichtchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Methylenchlorid 6/4). Das Produkt wurde aus der zweiten gelben Zone mit Methylenchlorid eluiert und aus Methylenchlorid-Pentan kristallisiert.

**12** Gef.: C, 26.10; H, 1.35; N, 2.12. C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>12</sub>Ru<sub>3</sub>, Fp. 78 °C. ber.: C, 25.80; H, 1.30; N, 2.00%.

#### *Darstellung des Carbamoylclusters 13*

Eine Lösung von 150 mg (0.24 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in 10 ml Tetrahydrofuran wurde mit 0.5 g (5.8 mmol) Piperazin versetzt und nach kurzem Erwärmen auf 40 °C 9 h stehengelassen. Nach dem Abziehen der flüssigen Phase im Hochvakuum wurde der Rückstand in 5 ml Methylenchlorid aufgenommen. Diese Lösung wurde dann auf eine 15 cm hoch mit Kieselgel (Fluka Typ 60 F<sub>254</sub>) gepackte und auf 10 °C vorgekühlte Säule aufgebracht. Mit Methylenchlorid wurde die neutralen Nebenprodukte ausgewaschen; das so gereinigte Produkt wurde danach mit Methanol eluiert. Die breite dunkelrote Zone wurde aufgefangen und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem pulverigen Rückstand konnte der Carbamoylcluster

**13** mit drei Portionen Cyclohexan zu 20 ml extrahiert werden. Nachdem die Cyclohexanlösung zur Trockne eingeeengt worden war, wurde in 5 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 10 ml Pentan versetzt. Wiederum wurde zur Trockne eingeeengt, der verbleibende gelbe Feststoff mit 2 ml Pentan gewaschen und danach im Hochvakuum getrocknet.

**13** Gef.: C, 25.62; H, 1.75; N, 3.86.  $C_{15}H_{10}N_2O_{11}Ru_3$ , Fp. 102° C (Zers.). ber.: C, 25.83; H, 1.45; N, 4.02%.

### Dank

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fond der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk, der Karl-Winnacker-Stiftung sowie dem Minister für Forschung und Wissenschaft des Landes Nordrhein-Westfalen. Zu Dank verpflichtet sind wir darüber hinaus dem Johnson-Matthey Technology Centre für eine Spende von Ruthenium(III)-chlorid-hydrat.

### Literatur

- 1 T.J. Kealy und R.E. Benson, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3126.
- 2 G.L. Rempel und W.K. Teo, *Adv. Chem. Ser.*, 32 (1974) 166.
- 3 Y. Tsuji, T. Ohsumi, T. Kondo und Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 333.
- 4 J.C. Bricker, C.C. Nagel und G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1444.
- 5 R. Szostak, C.E. Strouse und H.Z. Kaesz, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 243.
- 6 C.R. Eady, P.F. Jackson, B.F.G. Johnson, J. Lewis, M.C. Malatesta, M. McPartlin und W.J.H. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1383.
- 7 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und G. Süß-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1356.
- 8 J.W. Koepke, J.R. Johnson, S.A.R. Knox und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2896.