

ÜBER VERBESSERTE Ru(II)-HYDRIERUNGSKATALYSATOREN MIT DREIZÄHNIGEN
CYCLOPENTADIENYLDIPHOSPHAN-LIGANDEN (1)

Thomas Kauffmann* und Jürgen Olbrich

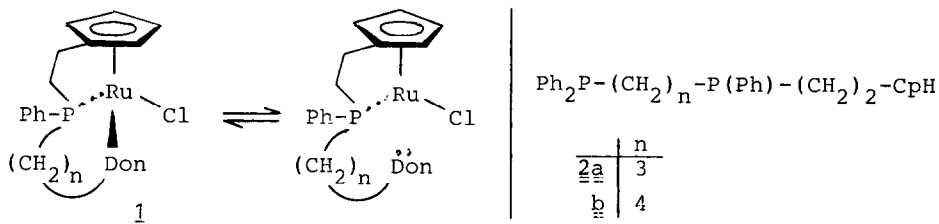
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, West-Germany

Summary: The novel complexes 4a and b have been synthesized by complexation of Ru(II) with the tridentate ligands $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_2-\text{Cp}$ ($n = 3, 4$). 4b, compared with other Ru(II) phosphane complexes, showed superior capacity as hydrogenation catalyst.

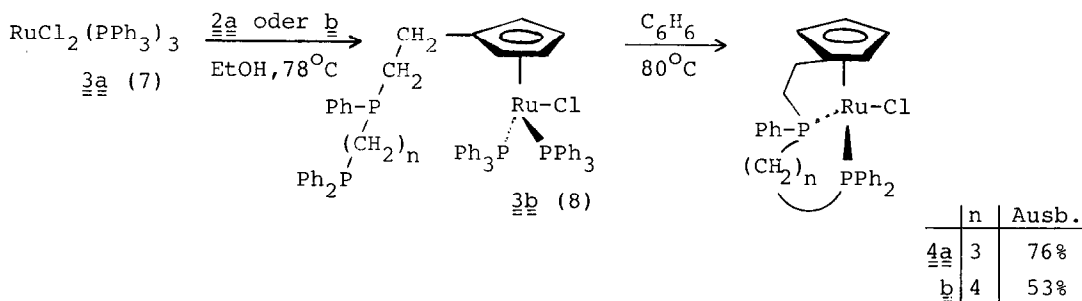
Bei den in der Literatur beschriebenen Hydrierungen mit Ru-Katalysatoren wurden unseres Wissens nur Ru-Komplexe mit Phosphan- und Carbonyl-Liganden verwendet (2). Während die erzielten Umsätze gut sind, ist die Selektivität bezüglich der zu hydrierenden Gruppe relativ gering, so daß die Umsetzungen früh abgebrochen werden müssen, um den Anteil der Nebenprodukte niedrig zu halten. So entsteht z.B. bei der Hydrierung von Aldehyden mit $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ neben dem Alkohol auch der Carbonsäureester mit doppelter Kohlenstoffzahl (3). Selbst der als "hochselektiv" bezeichnete Katalysator $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ ergibt noch 12% höher siedende Nebenprodukte (4).

Durch einen π -gebundenen Cp-Rest (Cp = Cyclopentadienyl), der dem Metall drei Elektronenpaare anbietet, werden oktaedrische Komplexstrukturen fixiert, also eine Verschiebung der Ligandenanordnung erschwert (5). Wir vermuteten daher, daß Ru(II)-Komplexe, die einen π -Rest enthalten, als Hydrierungskatalysatoren erhöhte Selektivität zeigen würden. Aufgrund der heutigen Vorstellung (5) über den Mechanismus von Hydrierungen mit Wilkinson-Katalysatoren lag außerdem der Gedanke nahe, daß als Hydrierungskatalysatoren solche Ru(II)-Komplexe besonders günstig sein könnten, die eine locker gebundene, aber nicht völlig abdissoziierende Phosphan-Gruppe und im übrigen sehr fest haftende Liganden enthalten.

Wir untersuchten daher die Katalysatoreigenschaften von Komplexen des Typs 1, bei denen durch Variation der Gruppe "Don" (Basizität, sterischer Anspruch) sowie der Kette zwischen P und "Don" eine abgestufte Veränderung der Haftfestigkeit von "Don" möglich ist.

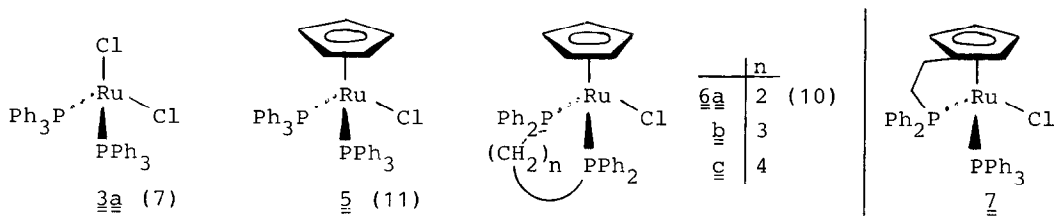


Bei Versuchen, die kürzlich synthetisierten Liganden 2a und b (6) mit Ru(II) zu komplexieren, hatten wir mit dem nachstehend formulierten 3-Stufenverfahren schließlich Erfolg. Dabei war der Wechsel des Lösungsmittels (Ethanol \rightarrow Benzol) von entscheidender Bedeutung.



Die Prüfung der Aktivität des leichter zugänglichen Komplexes 4a als Katalysator für die Hydrierung von Butanal \rightarrow Butanol ergab 100proz. Selektivität (kein Nebenprodukt) und hohe katalytische Aktivität (140°C, 75 at H₂, 50 h, Verhältnis Katalysator:Aldehyd = 1:28000, Ausbeute 89%, UZ [Umsatzzahl = Mol Produkt/Mol Katalysator] 25000 (9), H₂-Restdruck nach 50 h 5 at; nach erneutem Zusatz von H₂ und Aldehyd erfolgte erneute schnelle Hydrierung).

Bei der Prüfung der Aktivität von 4a und b als Katalysatoren für die Hydrierung von Cyclohexen \rightarrow Cyclohexan (Tabelle 1) und Norbornenon \rightarrow Norbornanon (Tabelle 2) wurden 4a und b mit den Komplexen 3a, 5 sowie 6a-c verglichen, von denen die noch nicht beschriebenen Verbindungen 6b und c analog zu 6a (10) hergestellt wurden. Der ebenfalls synthetisierte Komplex 7 konnte wegen überraschend großer Tendenz zur Abspaltung von PPh₃ nicht als Katalysator eingesetzt werden.



Mit Ausnahme von 3a (kein Cp-Ligand!) wurde jeweils 100proz. Selektivität gefunden (kein Nebenprodukt). Bei beiden olefinischen Substraten (Tabelle 1 und 2) wurde mit dem Katalysator 4b, der den dreizähligen Liganden 2b enthält, die höchste Umsatzzahl erreicht. Für den Hydrierungsmechanismus scheint die Länge der Alkylkette zwischen den P-Atomen eine große Rolle zu spielen, denn eine Verlängerung von 3 auf 4 Methylengruppen ergibt sowohl bei den "totalverbrückten Komplexen" 4a und b (Tabelle 1 und 2) als auch bei den "teilverbrückten Komplexen" 6b und c (Tabelle 1; nicht dagegen in Tabelle 2) einen deutlich höheren Umsatz.

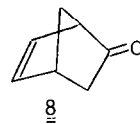
Tabelle 1. Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan (100 at H₂, 140°C, 4 h).

Katalysator	Kat.:Olefin	Ausb. (%)	UZ	Selek. (%)
<u>4b</u> blaßgelb, Fp. 126°C	1:2700	99 ^{b)}	2731	100
<u>3a</u> a)	1:1500	87	1341	91
<u>4a</u> orangegelb, Fp. 111°C	1:1600	52	815	100
<u>6c</u> orange, Fp. 243°C	1:1600	49	801	100
<u>6a</u> a)	1:1700	35	517	100
<u>5</u> a)	1:2000	20	381	100
<u>6b</u> orange, Fp. 226°C	1:1300	22	285	100

a) Literaturbekannt. b) Es war kein Olefin mehr nachweisbar.

Tabelle 2. Hydrierung von Norbornenon (8) zu Norbornanon (100 at H₂, 140°C, 5 h).

Katalysator	Kat.:Olefin	Ausb. (%)	UZ	Selek. (%)
<u>4b</u>	1:1700	59 ^{a)}	1135	100
<u>5</u>	1:1600	64	966	100
<u>4a</u>	1:1500	66	996	100
<u>2b</u>	1:1400	26	359	100
<u>2c</u>	1:1300	22	289	100



a) Die Differenz zwischen der hohen Umsatzzahl und der geringen Ausbeute liegt an der niedrigen Katalysatorkonzentration.

Die angegebene Struktur der erstmals synthetisierten Komplexe, die durch Angabe des Schmelzpunktes gekennzeichnet sind, erscheint aufgrund der Elementaranalysen und Spektren gesichert.

¹H-NMR-spektroskopische Daten (300 MHz) der noch nicht beschriebenen Komplexe:

- 4a: δ = 0.88-2.87 (m; 10 H, CH₂), 2.98-3.14 (m; 0.5H, Cp), 3.36-3.50 (m; 0.5H, Cp), 4.49 (s; 0.5H, Cp), 4.83 (s; 0.5H, Cp), 5.00 (s; 0.5H, Cp), 5.14 (s; 0.5H, Cp), 6.80 (t, J = 9 Hz; 1H, Cp), 6.97-7.76 (m; 15H, Aromaten-H).
- 4b: δ = 0.82-2.42 (m; 12H, CH₂), 2.66-2.77 (m; 1H, Cp), 3.87 (quint, J = 6 Hz; 1H, Cp), 4.13-4.42 (m; 1H, Cp), 6.74-7.78 (m; 16H, Aromaten-H, Cp).
- 6b: δ = 1.47-1.70 (m; 2H, CH₂), 2.15-2.38 (m; 2H, CH₂), 2.78-2.96 (m; 2H, CH₂), 4.45 (s; 5H, Cp), 7.12 (q, J = 5 Hz; 8H, Aromaten-H), 7.23-7.39 (m; 8H, Aromaten-H), 7.60-7.72 (m; 4H, Aromaten-H).
- 6c: δ = 1.38-1.64 (m; 3H, CH₂), 1.80-2.24 (m; 3H, CH₂), 3.18-3.36 (m; 2H, CH₂), 4.04 (s; 5H, Cp), 7.18-7.44 (m; 16H, Aromaten-H), 7.62-7.78 (m; 4H, Aromaten-H).

DANK

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen ("Vielelektronenliganden-Komplexe als Katalysatoren") sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 14. Mitteilung. - 13. Mitteilung: Th. Kauffmann, B. Ennen, J. Sander, R. Wieschollek, Angew. Chem. 95, 237 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22, 244 (1983).
- (2) M.A. Bennet, T.W. Matheson in Comprehensive Organometallic Chemistry (Wilkinson-Stone-Abel), Bd. IV, S. 931, Pergamon Press, Oxford 1982; B.R. James, Inorg. Chim. Acta Rev. 1970, 73.
- (3) Y. Sasson, J. Blum, J. Org. Chem. 40, 1887 (1975); S.I. Murahashi, K. Ito, T. Naota, Y. Maeda, Tetrahedron Lett. 1981, 5327.
- (4) W. Strohmeier, L. Weigelt, J. Organomet. Chem. 145, 189 (1978).
- (5) F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 2. Aufl., S. 710, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- (6) Th. Kauffmann, E. Antfang, J. Olbrich, Tetrahedron Lett., vorstehend.
- (7) P.S. Hallman, B.R. McGarvey, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1968, 3143.
- (8) Der Komplex 3b ist hypothetisch.
- (9) Eine Umsatzzahl von 25000 ist eine Leistung, wie sie für hochaktive heterogene Edelmetallkatalysatoren bekannt ist (W. Strohmeier, M. Lukács, J. Organomet. Chem. 129, 331 (1977)).
- (10) T. Blackmore, M.J. Bruce, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A 1971, 2376.
- (11) S.G. Davies, F. Scott, J. Organomet. Chem. 188, C 41 (1980).

(Received in Germany 24 November 1983)