

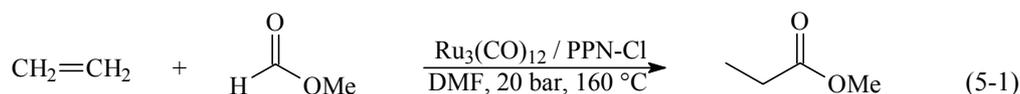
5. Untersuchungen zu Ruthenium-Verbindungen als Katalysatoren

Ruthenium besticht durch die Vielfalt an Reaktionen, die es in Form seiner Verbindungen zu katalysieren vermag.^[247] Schon in den 70-er Jahren waren zahlreiche Publikationen erschienen, in denen Polymerisationen von Alkenen,^[248] Dienen^[249] oder cyclischen Olefinen^[250] beziehungsweise Wasserstoff-Transfer-Reaktionen^[251] oder Isomerisierungen sowie Hydrierungen von Alkenen beschrieben sind.^[252, 253] Besonders etabliert waren Ruthenium-Verbindungen auf dem Gebiet der Hydrierung, wo verschiedene Kategorien von organischen Substraten wie Carbonylverbindungen,^[254 - 256] Alkene,^[253, 256 - 260] Diene und Polyene^[256, 259, 260] sowie auch Arene^[261] eingesetzt werden können. In diesem Zusammenhang ist die Qualität von Rutheniumverbindungen wie $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]$, einem der aktivsten Hydrierkatalysatoren, durchaus mit dem als "Standard" in Hydrierreaktionen zu betrachtenden Wilkinson-Katalysator $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ^[262] vergleichbar.^[90a] Auch in der asymmetrischen Hydrierung zählen Ruthenium-Komplexe gerade in der neueren Literatur zu etablierten Katalysator-Verbindungen.^[263, 264]

Im Rahmen dieser Arbeit sind vor allem Katalysen von Interesse, in die C_1 -Bausteine - insbesondere Kohlenmonoxid oder Methylformiat - involviert sind. Schon früh sind Arbeiten zu Carbonylierungs-^[265] und Hydroformylierungsreaktionen^[9, 255, 257, 266] erschienen, doch Umsetzungen unter Kupplung von Estern der Ameisensäure sind erst in den letzten Jahren beschrieben worden.^[47, 48, 243, 267 - 269] Gerade im Hinblick auf Reaktionen von Olefinen mit Formiaten unter *milden Bedingungen* ist die Ruthenium-Katalyse aussichtsreich, da bereits vor einigen Jahren Hydroesterifizierungen *ohne CO-Stützdruck* gelungen sind.^[47, 48, 269] Diese Ergebnisse waren ausschlaggebend, eigene Versuche zur Hydroesterifizierung von Butadien in Gegenwart von Ruthenium-Verbindungen zu unternehmen.

5.1. Katalysen mit Ruthenium(0)-Verbindungen

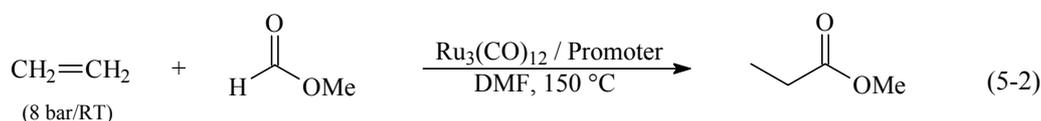
Von der französischen Arbeitsgruppe um Ph. Kalck wurde erst kürzlich eine Reaktion beschrieben, wobei Ethen in Gegenwart von Trisrutheniumdodecacarbonyl $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Methylformiat zu Propansäuremethylester (= Propionsäuremethylester) verknüpft wird (Gl. 5-1).^[270] Wie die Untersuchungen zeigen, ist die Gegenwart eines Halogenid-Promoters, vorzugsweise Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]\text{Cl}$ (= PPN-Cl), sehr vorteilhaft. Als katalytisch aktive Spezies können anionische Rutheniumcluster wie $[\text{Ru}_3(\text{CO})_n]^-$ ($n = 9, 10, 11$) oder $[\text{Ru}_4(\text{Cl})_2(\text{CO})_{11}]^{2-}$ angenommen werden, die isoliert und im Falle des Ru_4 -Clusters auch röntgenstrukturanalytisch untersucht worden sind.^[271]



Insgesamt erschien diese Reaktion, die bei einer Katalysatorkonzentration von nur 0.3 mol-% (bezogen auf Methylformiat) innerhalb von 12 Stunden einen vollständigen Umsatz liefert, sehr geeignet, die Verknüpfung von Methylformiat auch mit Butadien zu versuchen.

Erste Experimente galten jedoch der Reproduzierbarkeit der Literaturreaktion, weshalb zunächst Ethen mit Methylformiat in Dimethylformamid, $\text{HC}(\text{O})\text{NMe}_2$ (= DMF), zur Reaktion gebracht wurden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der französischen Arbeitsgruppe lieferten eigene Versuche zunächst nur Spuren des Produkts. Es stellte sich schließlich heraus, daß zum Gelingen der Reaktion Spuren von Wasser nötig sind.^[272, 273] So führt die Verwendung von *nicht* gereinigtem DMF zu den gewünschten Resultaten, wobei die in der Literatur beschriebenen Ausbeuten nahezu erreicht werden konnten. In eigenen Arbeiten konnte weiterhin gezeigt werden, daß anstelle der Chloridionenquelle PPN-Cl auch Magnesiumchlorid eingesetzt werden kann, wobei die Verwendung der wasserhaltigen Form, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, die obige Forderung nach Spuren von Wasser gleichfalls erfüllt. Dabei kann bei einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mol-% (bezogen auf Methylformiat) und unter etwas milderen Bedingungen (etwa 17 bar/150 °C) innerhalb von 17 Stunden ein Umsatz bis zu 85 % erzielt werden, wohingegen PPN-Cl als Halogenidquelle nur 71 % Umsatz liefert (vgl. Gl. 5-2). Ein Vergleich mit den Literaturangaben zeigt weiterhin, daß die

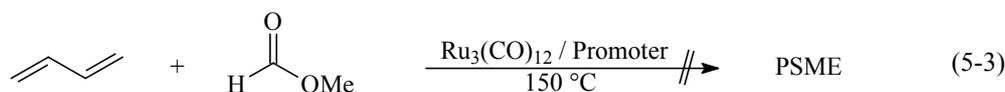
Turnover-Frequenzen bei Verwendung von Magnesiumchlorid höher als die Literaturwerte ($\text{TOF}_E = 34.1 \text{ h}^{-1}$) sind. Einschränkend muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Produktselektivität bei den eigenen Versuchen ($< 80 \%$) erheblich niedriger als in den Experimenten der französischen Arbeitsgruppe (bis zu 99%)^[270] ist.



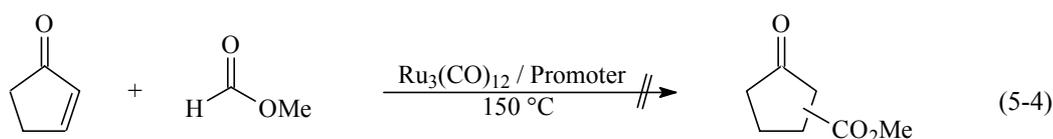
Promoter	Umsatz bzgl. MF	EtCO ₂ Me	MeOH	TOF _E	TOF _P
PPN-Cl	71 %	49 %	15 %	43.6 h ⁻¹	29.8 h ⁻¹
MgCl ₂	85 %	40 %	30 %	51.6 h ⁻¹	24.5 h ⁻¹
MgCl ₂ • 6 H ₂ O	76 %	38 %	22 %	46.1 h ⁻¹	23.4 h ⁻¹

Reaktionsbedingungen: 50 ml Glasmitteldruck-Autoklav, 50 mg (0.08 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 0.08 mmol Promoter, 15 ml DMF, 5 ml (81.1 mmol) HCO₂Me (= MF), 8 bar C₂H₄/RT; 150 °C, 17 h

Die Versuche wurden schließlich ausgedehnt auf die Verwendung anderer Substrate, vorzugsweise Butadien. Doch konnten in keinem Experiment Hinweise auf die Bildung von Pentensäuremethylester oder gar Dimethyladipat gefunden werden (Gl. 5-3). Auch 3-Oxocyclopenten, auf dessen Bedeutung als Ausgangsmaterial in Hydroesterifizierungsreaktionen bereits in Kapitel 4. hingewiesen wurde,^[237 - 240] läßt sich in Gegenwart von Ru₃(CO)₁₂ und einem Halogenidpromoter wie PPN-Cl oder MgCl₂ nicht zu Methylestern von Oxocyclopentylcarbonsäuren umsetzen (Gl. 5-4).

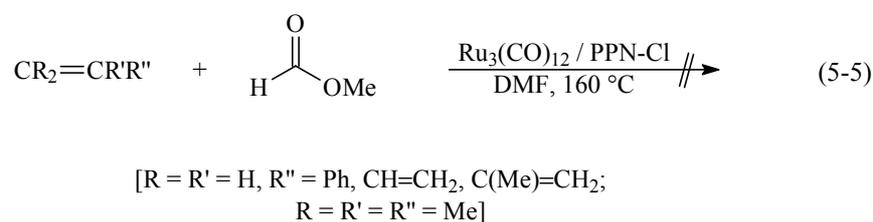


Promoter = PPN-Cl, MgCl₂

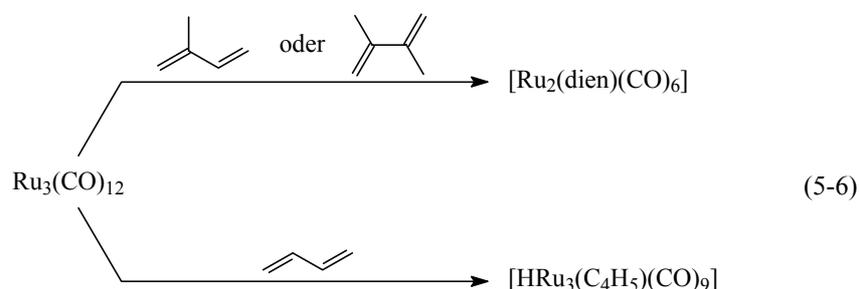


Promoter = PPN-Cl, MgCl₂

Die eigenen Ergebnisse stimmen mit denjenigen aus französischen Arbeiten überein, wo die Hydroesterifizierung von Ethen unter Ruthenium-Katalyse eingehend untersucht wurde.^[271, 272, 274, 275] Dort zeigte sich, daß eine Übertragung der Reaktion auf andere Olefine wie Styrol oder 2,3-Dimethyl-2-buten zu keinen Produkten oder aber - wie im Fall von Propen als Substrat - nur in geringen Ausbeuten zu entsprechenden Estern führt. Mit Dienen wie Isopren oder Butadien konnte in Übereinstimmung mit den eigenen Resultaten keine Hydroesterifizierung erzielt werden (siehe Gl. 5-5).^[275]



Möglicherweise erfolgt in diesen Fällen die Bildung von Ruthenium(dien)-Komplexen wie beispielsweise $[\text{Ru}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3]$ ^[276] oder anderen stabilen Ruthenium-Verbindungen, die einer Katalyse in der gewünschten Form nicht mehr zugänglich sind. So ist ausgehend von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ durch Umsetzung mit Dienen wie Isopren oder 2,3-Dimethylbutadien die Erzeugung von zweikernigen Verbindungen des Typs $[\text{Ru}_2(\text{dien})(\text{CO})_6]$ bekannt, während die Reaktion mit Butadien selbst zu der "Pseudo- π -allyl"-Spezies $[\text{Ru}_3\text{H}(\mu^3, \eta^3\text{-C}_4\text{H}_5)(\text{CO})_9]$ führt (vgl. Gl. 5-6).^[277]



Andererseits entstehen durch Einwirkung von Ethen auf $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ die Olefin- oder Dien-Komplexe $[\text{Ru}_4(2\text{-buten})(\text{CO})_{12}]$ und $[\text{Ru}_6\text{C}(2,4\text{-hexadien})(\text{CO})_{15}]$.^[278] Die Bildung solcher Cluster mit ungesättigten organischen Liganden scheint bei der Hydroesterifizierung

von Ethen jedoch keinen hemmenden Einfluß zu haben, da die Verbindungen, die aus der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Ethen gebildet werden, selbst katalytisch aktiv sind.^[270, 274]

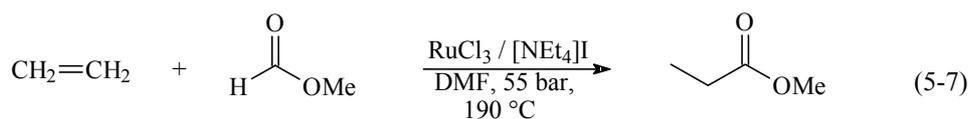
5.2. Katalysen mit Ruthenium(III)- und Ruthenium(II)-Komplexen

Im vorangegangenen Abschnitt wurden Untersuchungen präsentiert, die auf die Verwendung von Ruthenium-Verbindungen in der Oxidationsstufe Null als Katalysatoren zurückgehen. Die Hydroesterifizierungen liefern sehr gute Umsätze für die Darstellung von Propionsäuremethylester aus Ethen und Methylformiat, doch eine Übertragung auf Butadien ist nicht gelungen. Es mußten somit alternative Katalysereaktionen in Betracht gezogen werden, wobei sich Ruthenium-Komplexe mit positiver Oxidationszahl anbieten, die in Katalysen allgemein eine große Bedeutung haben (vgl. Einführung zu diesem Kapitel). Beispiele für Komplexe, die die Hydroesterifizierung von Ethen katalysieren, sind $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ oder $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, die in Arbeiten aus den achtziger Jahren beschrieben sind.^[267, 268] Dabei könnten C–H-Aktivierungen an Formyleinheiten eine wichtige Rolle spielen, wie aus neueren Arbeiten zur Aktivierung von Aldehyden durch $[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4]$ oder bei der Hydroacylierung von Dienen hervorgeht.^[279, 280] ¹⁸⁾ Wie in früheren Kapiteln deutlich gemacht wurde, könnten analoge C–H-Aktivierungen¹⁹⁾ von Methylformiat, das ebenfalls eine Formyleinheit aufweist, einen wesentlichen Schritt in der Hydroesterifizierung von Butadien darstellen (vgl. Kap. 1.).

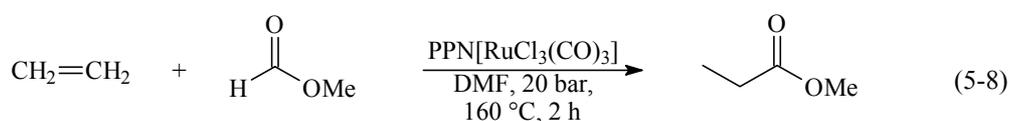
Am einfachsten gestaltet sich jedoch die Verwendung des kommerziell erhältlichen Rutheniumtrichlorids, RuCl_3 , welches ebenfalls zur Hydroesterifizierung von Ethen verwendet werden kann.^[267] Insgesamt sind die Umsatzraten sehr niedrig, können aber signifikant gesteigert werden, wenn *Iodid* als Promoter, beispielsweise das quartäre Ammoniumsalz $[\text{NEt}_4]\text{I}$, zugesetzt wird (Gl. 5-7).^[47, 285]

¹⁸⁾ Jüngst wurde auch von einer Rhodium-katalysierten Hydroacylierung (siehe auch Kapitel 3.3.2.) eines *Diens* über C–H-Aktivierung eines Aldehyds berichtet.^[281]

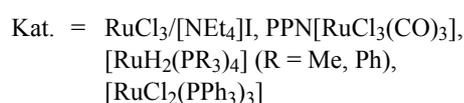
¹⁹⁾ Weitere C–H-Aktivierungen an Formyleinheiten werden unter anderem bei Ruthenium-katalysierten Additionen an Olefine,^[243, 282] Darstellungen von Harnstoffderivaten oder Carbamaten aus Formamiden^[283] und auch Alkylierungen von Arenen durch Decarbonylierung von Alkylformiaten diskutiert.^[284]



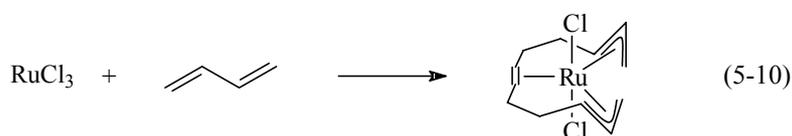
Eine weitere Steigerung der katalytischen Aktivität kann erzielt werden, wenn einkernige anionische Ruthenium(II)-carbonyle wie $[\text{Ru}(\text{X})_3(\text{CO})_3]^-$ ($\text{X} = \text{Hal}$) verwendet werden. Diese Komplexe, die bei etwas milderen Bedingungen eingesetzt werden, haben bislang die höchste Aktivität (TOF bis zu 170 h^{-1}) im Hinblick auf die Hydroesterifizierung von Ethen (Gl. 5-8).^[270, 271, 274, 286]



Gegenstand der eigenen Untersuchungen war es, mit diesen Verbindungen eine Hydroesterifizierung von Butadien zu versuchen. Dabei wurden zunächst die Literaturreaktionen verifiziert, wobei wiederum darauf zu achten ist, daß wenigstens Spuren von Wasser zugegen sind.^[272, 273] Bei den Experimenten zur Hydroesterifizierung von Butadien konnten jedoch für keine der beiden verwendeten Katalysatortypen $\text{RuCl}_3/[\text{NEt}_4]\text{I}$ beziehungsweise $\text{PPN}[\text{RuCl}_3(\text{CO})_3]$ die gewünschten Produkte (Pentensäuremethylester) nachgewiesen werden. Auch die Verwendung der Ruthenium(II)-Komplexe $[\text{RuH}_2(\text{PR}_3)_4]$ ($\text{R} = \text{Me, Ph}$) beziehungsweise $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ in Anlehnung an Literaturreaktionen^[267, 268] führte bei Verwendung von Butadien nicht zur Bildung von Pentensäureestern, wie aus Gleichung 5-9 hervorgeht. Dieser Sachverhalt ließ sich durch Aufpressen von Kohlenmonoxid oder Stickstoff zur Erzeugung eines Stützdrucks nicht zugunsten von Hydroesterifizierungsprodukten verändern.



Die geschilderten Beobachtungen lassen sich damit begründen, daß bei der Einwirkung von Butadien auf die Katalysator-Komplexe zunächst Allyl- oder Dien-Verbindungen entstehen. So reagiert der Ruthenium(II)-Komplex $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ mit Butadien - je nach Reaktionsbedingungen - unter Reduktion zu $[\text{Ru}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{PPh}_3)_3]$ oder $[\text{Ru}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PPh}_3)]$.^[287] Aus Rutheniumtrichlorid und Butadien kann die Bisallyl-Verbindung $[\text{RuCl}_2(\eta^3, \eta^2, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ entstehen (Gl. 5-10), die schon seit langem in der Literatur bekannt ist.^[288] Dieser Komplex, der sich unter Trimerisierung von Butadien bildet, ist als Katalysator für die Oligomerisation und auch Polymerisation von Butadien bekannt,^[249] wodurch die Beobachtung von Oligomeren anstelle der gewünschten Pentensäureester bei einigen Hydroesterifizierungsversuchen verständlich wird.



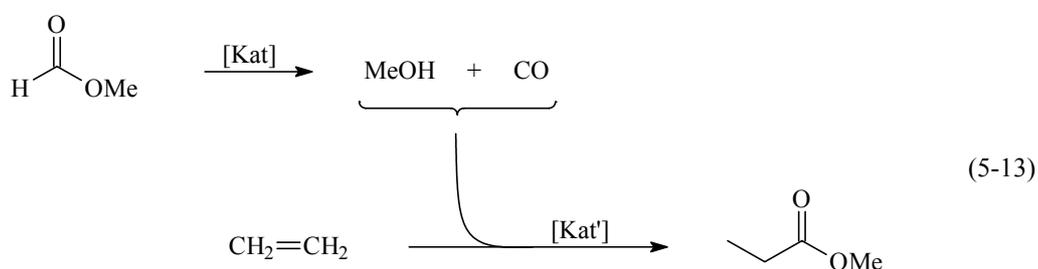
Zumindest im Hinblick auf die Verwendung von $\text{PPN}[\text{Ru}(\text{Cl})_3(\text{CO})_3]$ als Katalysator kann ein Teil der negativen Ergebnisse bezüglich der angestrebten Hydroesterifizierung von Butadien bestätigt werden. J.-M. Soulié versuchte neben der Hydroesterifizierung von Ethen auch die Nutzung von anderen olefinischen Substraten. Dabei mußte für Propen eine sechsfach längere Reaktionszeit aufgewendet werden, um vergleichbare Umsätze zu erzielen. Styrol oder Phenylacetylen als weitere C-C-ungesättigte Verbindungen ließen sich dagegen nicht in die korrespondierenden Carbonsäureester überführen (Gl. 5-11 bzw. 5-12), und für Butadien als Ausgangsmaterial ist - wie auch in den eigenen Untersuchungen - lediglich die Zersetzung von Methylformiat in Methanol und Kohlenmonoxid zu beobachten.^[273, 289]



5.3. Mechanistische Überlegungen und Zusammenfassung

Die vorstehenden Abschnitte haben gezeigt, daß Ruthenium-Verbindungen und -Cluster in der *Hydroesterifizierung von Ethen* mit Formiat bisweilen ausgezeichnete Katalysatoren darstellen. Auffällig bei fast allen untersuchten Reaktionen ist die Zersetzung von Methylformiat in Methanol und Kohlenmonoxid während der Katalysen. Dies äußert sich bisweilen in einem erheblichen Druckanstieg und kann anhand der Bildung von Methanol sowohl mittels GC/MS-Messungen als auch durch NMR-Spektroskopie belegt werden. Einen wesentlichen Einfluß scheint dabei die Wahl des Lösungsmittels zu besitzen, was besonders deutlich in den frühen Versuchen zur Hydroesterifizierung von P. Isnard et al. in Erscheinung tritt. Dort wird beim Wechsel von Toluol zu Dimethylformamid eine enorme Steigerung der Kohlenmonoxidproduktivität durch eine Ruthenium-katalysierte Spaltung von Methylformiat beobachtet (1.3 mmol CO in Toluol während 18 Stunden im Vergleich zu 445 mmol CO in Dimethylformamid innerhalb von nur zwei Stunden!).^[267]

Dies legt die Vermutung nahe, daß die beobachteten *Ruthenium*-katalysierten Hydroesterifizierungen von Ethen eigentlich Hydroalkoxycarbonylierungsreaktionen darstellen, denen eine Zerlegung von Methylformiat in Methanol und Kohlenmonoxid vorgelagert ist (vgl. Gl. 5-13).^[290] Untermuert wird diese Vorstellung durch Untersuchungen von M. Hidai et al. zur Hydroalkoxycarbonylierung von Ethen mit Methanol und Kohlenmonoxid, die in Gegenwart des Katalysatorsystems $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{NaI}$ stattfindet,^[291] oder auch durch Studien zur Hydroesterifizierung von Ethen mit Methylformiat in Gegenwart von RuCl_3/PhI . Dort wird ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Methanolmenge, welche während der Reaktion gebildet wird, und der Produktionsrate an Propionsäuremethylester beobachtet.^[285]

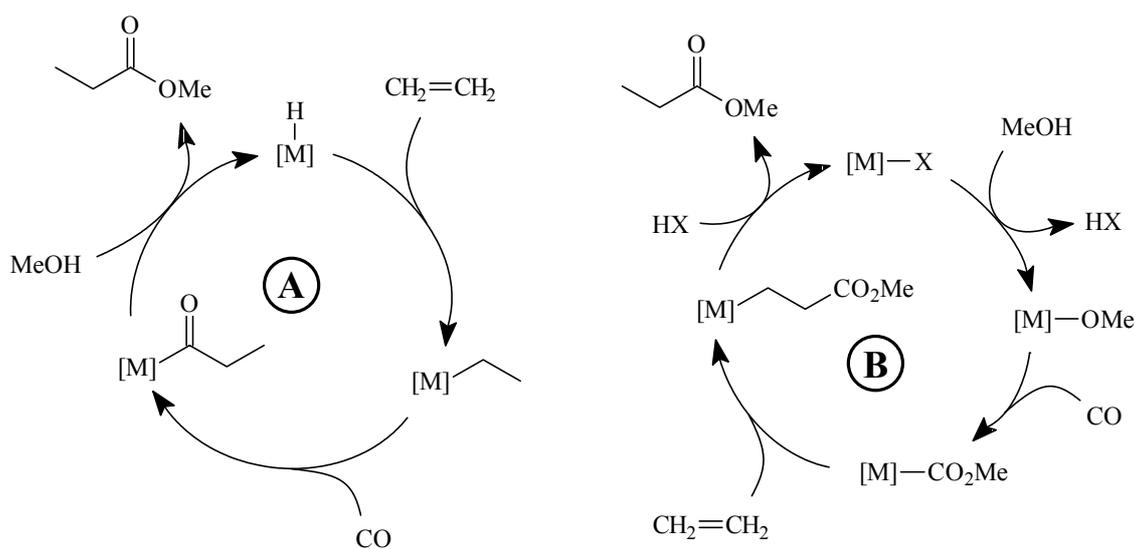


Zum mechanistischen Ablauf von Übergangsmetall-katalysierten Hydroalkoxycarbonylierungen werden vor allem zwei Wege diskutiert, ein sogenannter "*Hybrid*"- und ein

"Alkoxy-carbonyl"-Zyklus. Ersterer²⁰⁾ beinhaltet die Insertion des Olefins in eine M–H-Bindung unter nachfolgender CO-Insertion in die entstandene M–Alkyl-Bindung (Schema 11, **A**). Der zweite Mechanismus verläuft über einen Alkoxy-carbonyl-Komplex, wobei das Olefin in die M–CO₂R-Bindung insertiert (Schema 11, **B**).^[211, 293, 294] Ein denkbarer dritter Weg, der in Schema 12 dargestellt ist, zeigt die oxidative Addition von Methanol an ein koordinativ ungesättigtes Metallfragment. Es folgt die Insertion des Olefins in die M–H-Bindung zu einer Alkyl(methoxy)-Zwischenstufe, die eine CO-Insertion in die M–C-Bindung eingeht. Aus der daraus entstandenen *Acyl(methoxy)-Spezies* kommt es letztendlich zur Bildung des Carbonsäureesters. Dieser Weg kann auch die Bildung von Methoxyverbindungen als Nebenprodukte bei Hydroalkoxy-carbonylierungen erklären, indem ohne Carbonylierungsschritt ausgehend von der Alkyl(methoxy)-Spezies das Nebenprodukt abgespalten wird.

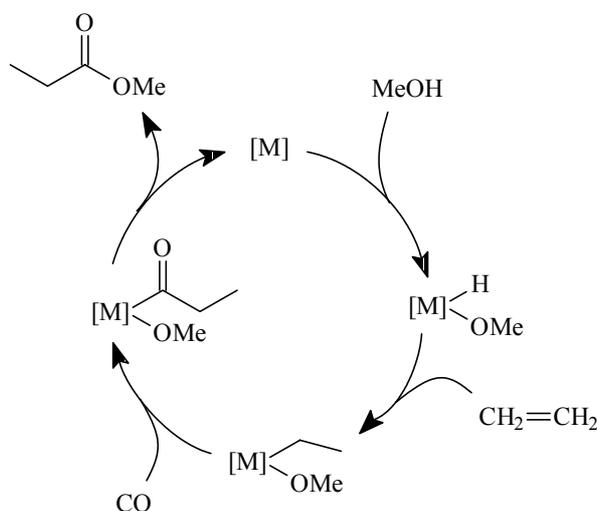
Untersuchungen an den Katalysatorsystemen Ru₃(CO)₁₂/PPN-Cl beziehungsweise PPN[RuCl₃(CO)₃] zeigen jedoch, daß in Gegenwart dieser Verbindungen die Hydroalkoxy-carbonylierungen von Ethen wesentlich schlechter als die analogen Hydroesterifizierungen

Schema 11: Vorgeschlagene Mechanismen zur Hydroalkoxy-carbonylierung von Olefinen am Beispiel von Ethen und Methanol. **A:** Hydrid-Zyklus; **B:** Alkoxy-carbonyl-Zyklus



²⁰⁾ Dieser Mechanismus wurde schon von R. F. Heck für die Nickelcarbonyl-katalysierte Carboxylierung von Allylhalogeniden aufgestellt^[292] und wird in dieser einfachen Form vielfach zur Beschreibung Übergangsmetall-katalysierter Olefin-Carboxylierungen herangezogen.^[211, 293, 294]

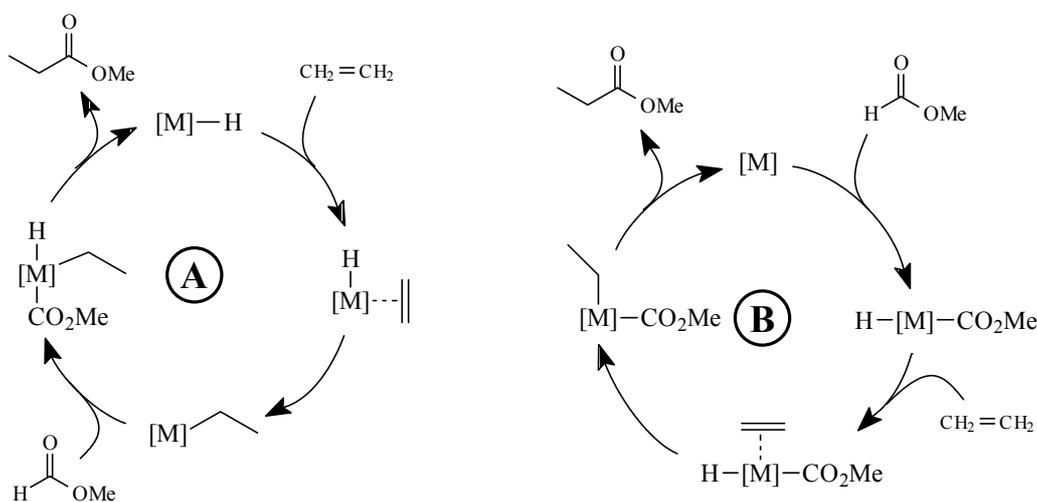
Schema 12: Alternativer Mechanismus zur Hydroalkoxycarbonylierung von Olefinen am Beispiel der Reaktion von Ethen mit Methanol



verlaufen und Kohlenmonoxid offensichtlich einen hemmenden Einfluß auf die Katalyse hat.^[270, 271] Letzteres äußert sich bei Kohlenmonoxid-Zugabe auch in der Reaktion von Ethen mit Methylformiat zu Propionsäuremethylester, die durch $\text{RuCl}_3/[\text{NEt}_4]\text{I}$ katalysiert wird.^[47] Folglich wird bei mechanistischen Überlegungen eine intermediäre C–H-Aktivierung von Methylformiat an einem Ruthenium-Zentrum als wahrscheinlich angesehen. Hierbei können wiederum zwei verschiedene Zyklen formuliert werden, die in Schema 13 wiedergegeben sind. Zyklus **A** führt ausgehend von einer *Hydrido-Spezies* über Olefin-Insertion und nachfolgende Kupplung des Alkyl-Restes mit Methylformiat zum Produkt. Der zweite Mechanismus (**B**) favorisiert eine *oxidative C–H-Addition von Methylformiat* an ein koordinativ ungesättigtes Metallzentrum mit nachfolgender Insertion des Olefins in die gebildete M–H-Bindung.^[272, 274] Alternativ dazu ist auch eine Insertion des Olefins in die M–CO₂Me-Bindung denkbar.

Die hohe Aktivität der in diesem Kapitel beschriebenen Katalysatorsysteme für Hydroesterifizierungsreaktionen scheint jedoch auf Ethen als olefinisches Substrat beschränkt zu sein. Während für Propen^[275, 289] oder für Cyclopenten und Cyclohexen^[269] noch geringe Umsatzraten zu verzeichnen sind, können für Butadien keine entsprechenden Produkte (Pentensäuremethylester) identifiziert werden. Um dennoch eine Hydroesterifizierung von

Schema 13: Vorschläge zum Mechanismus der Ruthenium-katalysierten Hydroesterifizierung von Ethen mit Methylformiat (nach S. Fabre).^[272] **A:** primäre Olefin-Insertion in eine Metallhydrid-Spezies; **B:** primäre oxidative C–H-Addition von Methylformiat mit nachfolgender Insertion von Ethen



Butadien oder anderen konjugierten Dienen zu bewirken, soll in den nächsten Kapiteln auf Reaktionen eingegangen werden, die in Gegenwart von Palladium verlaufen. Dieses Element ist in Form seiner Verbindungen als Katalysator in der organischen Synthese seit vielen Jahren etabliert und wird dabei auch in Carbonylierungsreaktionen eingesetzt.^[34, 35, 295, 296] Untersuchungen zur Umsetzung von Butadien mit Methylformiat in Gegenwart von Palladium-Komplexen erscheinen daher sehr aussichtsreich.