

Journal of Organometallic Chemistry, 440 (1992) 187–190
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22847

Katalytische Cocyclisierungen von Ethin mit Nitrilen an Bis(η^2 -ethen)(η^6 -toluol)eisen als Katalysator

U. Schmidt und U. Zenneck

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1,
 W-8520 Erlangen (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. März 1992)

Abstract

The reactive arene complex bis(η^2 -ethene)(η^6 -toluene)iron co-cyclotrimerizes acetylene and nitriles RCN (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, C₆H₅) catalytically to give pyridine derivatives. In the case of acrylonitrile the reaction fails.

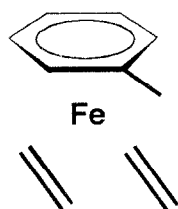
Zusammenfassung

Der reaktive Aren-Eisenkomplex Bis(η^2 -ethen)(η^6 -toluol)eisen katalysiert die Cocyclisierung von Ethin und Nitrilen RCN (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, C₆H₅) zu Pyridinderivaten. Im Falle des Acrylsäurenitrils als Cocyclisierungskomponente bleibt die Reaktion aus.

Einleitung

Hochreaktive Aren-Eisenkomplexe wie Bis(η^2 -ethen)(η^6 -toluol)eisen [1] [1] oder (η^4 -1-Methylnaphthalin)(η^6 -toluol)eisen [2] erlauben Cycloadditionsreaktionen von Alkinen [3] und Olefinen [4] in der Koordinationssphäre des Eisens, die teilweise auch katalytisch ablaufen [5]. Eine Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften zur Synthese von Pyridinderivaten bot sich also an, zumal die isoelektronischen Cyclopentadienylcobaltkomplexe erfolgreich zur Cocyclisierung von Alkinen mit Nitrilen eingesetzt wurden [6]. Der verwendete Komplex **1** ist gut zugänglich und zeichnet sich durch hohe Reaktivität schon bei tiefen Temperaturen aus [1].

Correspondence to: Prof. Dr. U. Zenneck.

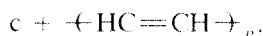
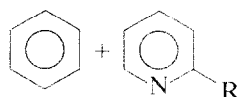
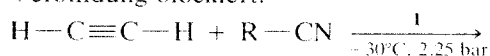


(1)

Ergebnisse

Die katalytischen Reaktionen von **1** in Nitrilen mit Ethin laufen im wesentlichen alle gleich ab. Ihr Verlauf soll exemplarisch am Beispiel der Cocyclisierung von Ethin und Propionitril kurz beschrieben werden. Als annähernd optimale Reaktionsbedingungen ließen sich eine Reaktionstemperatur von -30°C bei einem apparativ begrenzten Druck von 2.25 bar Ethin und einer Katalysatorkonzentration kleiner 9.5×10^{-5} mol/l ermitteln. Bei tieferen Reaktionstemperaturen als -30°C wird die Reaktion gehemmt. Höhere Reaktionstemperaturen führen zur vermehrten Zersetzung des Katalysators und Katalysatorkonzentrationen größer als 9.5×10^{-5} mol/l bedingen einen unkontrollierbaren Reaktionsablauf mit plötzlichem Temperatur- und Druckanstieg. Die Reaktionslösungen zeigen anfänglich rote bis tiefroter Färbungen. Ein entstehender flockiger Niederschlag ist auf die Bildung von Polyacetylen zurückzuführen. Der Anteil des erwarteten 2-Ethylpyridins an den molekularen Produkten liegt je nach Reaktionsbedingungen zwischen 8 und 13%. Als Hauptprodukt wird, neben kleineren Mengen höherer Oligomere des Ethins, stets Benzol gefunden. Bei einer Katalysatorkonzentration von 9.5×10^{-4} mol/l ergaben sich als beste Resultate 15.5 katalytische Zyklen bezüglich der Bildung von 2-Ethylpyridin und 103 Zyklen für das Benzol. Die Chemoselektivität (Verhältnis Benzol zu 2-Ethylpyridin) beträgt also 6.7. Der Grund für die insgesamt relativ geringe Zahl durchlaufener katalytischer Zyklen von maximal 120 mag darin liegen, daß die propagierende Spezies irreversibel durch Bindung an das Polyacetylen bzw. durch die Bildung von unter den Reaktionsbedingungen stabilen Komplexen aus dem Katalysezyklus entfernt wird. Sowohl die festen Reaktionsrückstände (Polymer), als auch die flüssigen, aber nicht flüchtigen Bestandteile enthalten Eisen in gebundener Form.

Bei Variation des Nitrils erbrachten Acetonitril, Butyronitril, iso-Butyronitril und auch Benzonitril mit **1** die erwarteten Produkte. In dieser Serie liefert Butyronitril die größte Zahl an durchlaufenen Katalysezyklen (Tab. 1). Eine Umsetzung von Acrylsäurenitril mit Ethin an **1** gelang allerdings nicht. Hier wird der gewünschte katalytische Reaktionsweg durch eine bisher noch nicht isolierte Verbindung blockiert.



(R = CH_3 , $-\text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_6\text{H}_5$)

Tabelle 1

Katalytische Cocyclisierung von Ethin mit Nitrilen an **1** ^a

R	Ausbeute in mg		Chemoselektivität ^d	Zahl der Katalysezyklen ^e	
	Benzol ^b	Pyridin ^{b,c}		Benzol	Pyridin
CH ₃	97.9	18.9	6.2	43	6.9
C ₂ H ₅	235	48.0	6.6	103	16
n-C ₃ H ₇	335	77.9	6.7	148	22
i-C ₃ H ₇	68.6	17.2	6.3	30	4.8
C ₆ H ₅	Ausbeute nicht bestimmt		–	–	–
C ₂ H ₃	keine Reaktion zwischen Ethin und Nitril nachweisbar				

^a 0.029 mmol **1** in 423 mmol Nitril. ^b Gaschromatographisch bestimmt. ^c ¹H-NMR- und massenspektrometrisch identifiziert. ^d Chemoselektivität = Molzahlenverhältnis Benzol Pyridinderivat. ^e Entspricht der Molzahl Produkt pro mol Katalysator.

Im Falle der Alkynitrile steigt die Zahl der katalytischen Zyklen mit der Kettenlänge des Alkylsubstituenten an. Das gilt für die Bildung des Benzols ebenso wie für die 2-substituierten Pyridine. Eine Kettenverzweigung, untersucht am Beispiel des iso-Butyronitrils, erniedrigt aber die Ausbeute an Pyridinen drastisch. Trotzdem bleibt aber in allen Experimenten mit **1** als Katalysator das Verhältnis der beiden Hauptprodukte Benzol und Pyridinderivat mit 6.2 bis 6.7 annähernd gleich.

Experimenteller Teil

Die einzelnen Reaktionen wurden in einem Glasautoklaven (Fassungsvermögen 250 ml) der Firma Büchi durchgeführt. Das Ethin wurde aus einer Druckgasflasche über eine Edelstahlzuleitung und ein Durchgangsventil in den Autoklaven geleitet. Die Kühlung der Reaktionsmischungen erfolgte über den Kühlmantel des Autoklaven, der mit Ethanol aus einem Kryomaten gespeist wurde. Die verwendeten Edukte wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

Katalytische Synthese von 2-Propylpyridin 2 (Exemplarisch für die katalytischen Reaktionen)

36.8 ml (423 mmol) Butyronitril und 5.9 mg (0.029 mmol) **1** in 0.5 ml Toluol werden bei –30°C in den Autoklaven vorgelegt. Ethin wird bis zu einem Druck von 2.25 bar aufgedrückt. Es entsteht innerhalb weniger Minuten eine rote Lösung, aus der sich ein rotbrauner Niederschlag ausscheidet. Nach einstündiger Reaktionszeit bei –30°C wird der Rückstand abfiltriert, vom gelben Filtrat werden die flüchtigen Bestandteile vollständig abgezogen. Es verbleibt eine geringe Menge eines gelben Rückstandes.

2 wird gaschromatographisch und im GC-MS nachgewiesen und chemisch isoliert. Dazu wird der flüchtige Anteil der Reaktionsmischung dreimal mit 10 ml halbkonzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt, die abgetrennten und vereinigten wäßrigen Phasen werden mit Natriumcarbonat neutralisiert und dreimal mit wenigen ml Chloroform extrahiert. Durch erneute gaschromatographische Analyse der erhaltenen Lösung wird der Bezug zum Chromatogramm der unbehandelten

Reaktionslösung hergestellt und **2** ^1H -NMR- und EI-Massenspektroskopisch nachgewiesen. Die Verwendung einer authentischen Probe bestätigt die Retentionszeit von **2** im Chromatogramm. Das EI-Massenspektrum stimmt mit Literaturdaten [7] überein.

Ausbeute: 77.9 mg (0.64) mmol = 22 kat. Zyklen) **2**; 335 mg (4.3 mmol = 148 kat. Zyklen) Benzol, *ca.* 10 mg Polyacetylen. ^1H -NMR-Daten von **2**: (60 MHz, CDCl_3) δ 1.03 (t, 3H); 1.83 (m, 2H); 2.83 (t, 2H); 7.17 (m, 2H); 7.63 (m, 1H); 8.60 (m, 1H).

Dank

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung des Projektes.

Literatur

- 1 U. Zenneck und W. Frank, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 806; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 831.
- 2 H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow und U. Zenneck, *Organometallics*, 8 (1989) 396.
- 3 C. Tolxdorff, D. Hu, B. Höferth, H. Schäufele, H. Pritzkow und U. Zenneck, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 829.
- 4 U. Zenneck, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 171; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 126.
- 5 A. Funhoff, H. Schäufele und U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 331.
- 6 H. Bönemann, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 264; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 248.
- 7 Z. Hejda, J. Vymetal, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 43 (1973) 3035.