

Umwandlung eines Nitrils in Cyanid und Aldehyd unter Verwendung von Sauerstoff und einem Cobalt(II)-Komplex

Jörg Müller, Christian Würtele, Olaf Walter und Siegfried Schindler*

Prof. Rudolf Hoppe zum 85. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen unter milden Bedingungen ist in der metallorganischen Chemie von großer Bedeutung. Als sehr nützlich bei der Spaltung von C-C-Bindungen haben sich dabei einige Übergangsmetallkomplexe erwiesen.^[1a] Trotzdem wurde die C(α)-CN-Bindungsspaltung in Nitrilen mithilfe von Übergangsmetallkomplexen bislang noch nicht im Detail erforscht (in der Literaturliste finden sich einige Beispiele).^[1] In den bisherigen Arbeiten zu diesem Thema wurde die Bildung der entsprechenden Cyanid-Komplexe zusammen mit Alkanen oder Alkenen beobachtet. Auch bei Verwendung eines Cobalt-Stickstoff-Komplexes fand man eine solche Reaktion.^[1f]

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang der Bericht von Lu et al. über die Umwandlung eines Nitrils in einen Alkohol und einen Cyanid-Komplex durch ein relativ einfach aufgebautes zweikerniges Kupfer(II)-Cryptand-System.^[2] Diese Beobachtung wurde allerdings von Nelson und Mitarbeitern infrage gestellt, da sie diese Ergebnisse trotz detaillierter Untersuchungen nicht reproduzieren konnten.^[3] Unsere eigenen Studien an verwandten Kupfer-Komplexen^[4] führen uns allerdings zu der Schlussfolgerung, dass Cyanid tatsächlich entstehen könnte, wenn die erforderlichen Reaktionsbedingungen exakt eingehalten werden (den postulierten Reaktionsmechanismus halten wir allerdings für falsch). Erst kürzlich wurde das Auftreten einer solchen Reaktion von Karlin et al. nachgewiesen: Sie demonstrierten, dass ein zweikerniger Kupfer(I)-Komplex mit einem Phenol-Derivat des von uns bereits früher vorgestellten Liganden 1,3-Bis[bis(2-pyridylmethyl)amino]benzol (1,3-tpbd)^[5] während der Oxidation mit Sauerstoff eine Hydroxylierung des Nitril-Substrats unter Bildung von Cyanid und Aldehyd bewirkt.^[6] Darüber hinaus wurde von Mascharak et al. die heterolytische Spaltung der C-C-Bindungen von Acetonitril mit einfachen monomeren Kupfer(II)-Komplexen beschrieben.^[7] Wir glauben, dass dies eine allgemeingültige Reaktion ist, die beim Einsatz unterschiedlicher Übergangsmetall-Komplexe

auftreten kann. Hier berichten wir über eine solche Reaktion unter Verwendung eines bekannten Cobalt-Komplexes.

Der Cobalt(II)-Komplex des Dianions von Bis[3-(silylidenimino)propyl]methylamin (salmdptH₂) – [Co(salmdpt)] (**1**) – wurde bereits in der Vergangenheit untersucht und ist kommerziell erhältlich.^[8] Die Reaktion von **1** mit Sauerstoff in Benzol hat die Bildung eines „End-on“-Superoxo-Komplexes – [Co(salmdpt)O₂] (**2**) – zur Folge, der bereits vor einiger Zeit strukturell charakterisiert wurde (1:1-Cokristallisation zusammen mit der Ausgangsverbindung **1**).^[9] Im Rahmen unserer Arbeiten mit dem Ziel, ein besseres Verständnis der Bildung und Reaktivität von 1:1-Sauerstoff-Metall-Addukten zu erhalten,^[10] haben wir diese Oxidationsreaktion erfolgreich unter den gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt. Laut Cini und Orioli kann diese Reaktion ausschließlich in Benzol durchgeführt werden;^[9] Untersuchungen mit einem Silyl-Derivat von salmdptH₂ ergaben jedoch, dass derartige Produkte auch in Nitrilen erhalten werden können.^[11] Daher hofften wir, in Acetonitril eine bessere Ausbeute an **2** aus der Reaktion mit Sauerstoff erhalten zu können. Die Umsetzung von **1** in Acetonitril mit Luft oder Sauerstoff (unter Rückfluss) führte allerdings innerhalb von zehn Minuten zur Bildung des Cobalt(III)-Cyanid-Komplexes [Co(salmdpt)CN] (**3**) in einer Ausbeute von ca. 50 %. Die Molekülstruktur von **3** ist in Abbildung 1 gezeigt. Die kristallographischen Daten von **3** sind bereits bekannten Co-CN-Komplexen sehr ähnlich (in der Literaturliste finden sich nur einige Beispiele).^[12]

Für diese Reaktion schlagen wir den Mechanismus in Schema 1 vor, der durch mehrere Befunde gestützt wird. Wie bereits erwähnt, wird das Auftreten eines „End-on“-Super-

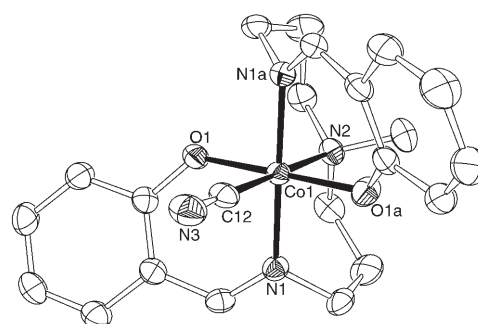
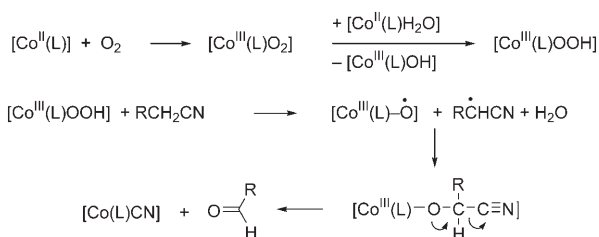


Abbildung 1. Molekülstruktur von [Co(salmdpt)CN] (**3**; thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und im Kristall vorhandene Lösungsmittelmoleküle (Acetonitril) sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C12–N3 1.150(4), C12–Co1 1.890(3); N3–C12–Co1 180.0.

[*] Dipl.-Chem. J. Müller, Dipl.-Chem. C. Würtele, Prof. Dr. S. Schindler
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)
Fax: (+49) 641-993-41-49
E-Mail: siegfried.schindler@chemie.uni-giessen.de
Dr. O. Walter
ITC-CPV
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)



Schema 1. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus (L = Salmdpt).

oxo-Cobalt-Komplexes röntgenkristallographisch bestätigt.^[9] Darüber hinaus wurde bereits von Busch et al. die Bildung von **2** in Aceton kinetisch analysiert.^[13] Bisher haben wir noch keinen Beweis für das Auftreten eines Hydroperoxo-Komplexes der Formel $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salmdpt})\text{OOH}]$ (**4**) als Zwischenprodukt erhalten können, derartige Komplexe sind allerdings bereits bekannt. Die erste vollständige Charakterisierung eines solchen Komplexes mit einem makrocyclischen Liganden stammt von Bakac und Guzei.^[14]

Auch Karlin et al. beobachteten einen zweikernigen Kupfer-Hydroperoxo-Komplex (der mithilfe von UV/Vis- und Resonanz-Raman-Spektroskopie charakterisiert wurde).^[6] Bei unseren Analysen stellte sich heraus, dass Sauerstoff und Wasser für eine Umsetzung notwendig sind, da unter inerten Bedingungen lediglich **1** aus Acetonitril umkristallisiert werden konnte. Allerdings führte das Erhitzen einer Lösung von **1** in Toluol in Gegenwart von Wasser und Luft zur Bildung des Cobalt-Hydroxo-Komplexes $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salmdpt})\text{OH}]$ (**5**); die Bildung dieses Komplexes wird in Schema 1 gezeigt. (**5** konnte bisher allerdings noch nicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.) Die Molekülstruktur von **5** findet sich in Abbildung 2. Ein ähnlicher Reaktionsweg wurde bereits für die Oxidation eines verwandten Cobalt-Imin-Komplexes in Methanol vorgeschlagen.^[15]

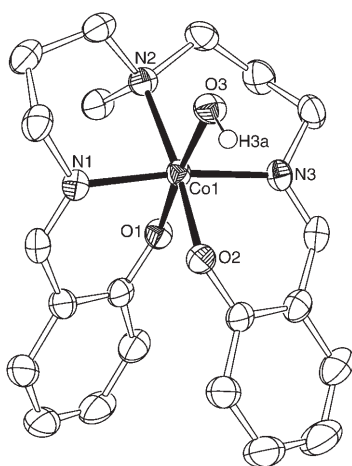


Abbildung 2. Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{salmdpt})\text{OH}]$ (**5**; thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome (mit Ausnahme des Protons der OH-Gruppe) und Methanolmoleküle in der Kristallstruktur sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Co1 1.901(2), O2–Co1 1.903(2), O3–Co1 1.897(2), N1–Co1 1.933(2), N2–Co1 1.965(2), N3–Co1 2.065(2); O3–Co1–O1 175.01(8).

Bisher haben wir für die Wechselwirkung von **4** mit dem Nitril-Molekül sowie die Sauerstoffbindungsspaltung keinen endgültigen Beweis erbringen können, halten den Mechanismus in Schema 1 aber für plausibel. Die Reaktion kann in Acetonitril, Propionitril und Butyronitril durchgeführt werden. Während es nicht möglich war, Formaldehyd oder Acetaldehyd unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eindeutig zu detektieren, konnte die Bildung von **3** und von Propionaldehyd durch ^1H -NMR-Spektroskopie und GC/MS-Analysen bestätigt werden (wenn Butyronitril als Lösungsmittel eingesetzt wurde). Ferner gelang Karlin et al. unter Verwendung einer Mischung aus Benzylcyanid und CH_2Cl_2 der GC/MS-analytische Nachweis von Benzaldehyd.^[6a]

In Zukunft können derartige Komplexe in der organischen Synthese eine wichtige Rolle spielen, wenn es gelingt, die Reaktion weiter zu optimieren. Dabei denken wir speziell an die Reaktionsführung in einem Lösungsmittel wie Toluol (unter Verwendung des Cobalt-Komplexes im Überschuss) und einer Nitrilverbindung als Substrat, um so den entsprechenden Aldehyd zu erhalten, der um ein C-Atom verkürzt ist.

Experimentelles

$\text{H}_2\text{Salmdpt}$ und **1** wurden entsprechend der Literaturvorschrift synthetisiert.^[8]

3: 1.0 g (2.437 mmol) **1** wurde in 25 mL Acetonitril unter Rückfluss erhitzt. Währenddessen wurde 10 min Sauerstoff durch die Lösung geleitet; anschließend wurde heiß filtriert. Die erhaltene braune Lösung wurde sehr langsam von ca. 80 °C auf Raumtemperatur (in einem mit heißem Wasser gefüllten Dewar-Gefäß) abgekühlt. Binnen zwei Tagen entstanden Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

5: Analog zur Synthese von **3** wurde 1.0 g (2.437 mmol) **1** in 25 mL Toluol eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Währenddessen wurde 10 min Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Die erhaltene braune Lösung wurde heiß filtriert und unter den gleichen Bedingungen wie im Fall von **3** abgekühlt. Binnen zwei Tagen entstanden Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

CCDC 642243 (**3**) und 642244 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 1. April 2007

Online veröffentlicht am 11. September 2007

Stichwörter: Cobalt · Cyanide · Koordinationschemie · Peroxoliganden · Sauerstoff

- [1] a) „Activation of unreactive bonds and organic synthesis“: *Top. Organomet. Chem.* **1999**, 3 (Hrsg.: S. Murai); b) J. J. Garcia, A. Arevalo, N. M. Brunkan, W. D. Jones, *Organometallics* **2004**, 23, 3997; c) M. Tobisu, Y. Kita, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8152; d) G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2360; e) Q. X. Liu, F. B. Xu, Q. S. Li, H. B. Song, Z. Z. Zhang, *Organometallics* **2004**, 23, 610; f) F. Ozawa, K. Iri, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1982**, 1707.
- [2] T. Lu, X. Zhuang, Y. Li, S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4760.
- [3] a) A. D. Bond, S. Derossi, F. Jensen, F. B. Larsen, C. J. McKenzie, J. Nelson, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5987; b) A. D. Bond, S.

- Derossi, C. J. Harding, E. J. L. McInnes, V. McKee, C. J. McKenzie, J. Nelson, J. Wolowska, *Dalton Trans.* **2005**, 2403.
- [4] M. Schatz, M. Becker, O. Walter, G. Liehr, S. Schindler, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 324, 173.
- [5] a) S. Schindler, D. J. Szalda, C. Creutz, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2255; b) S. Foxon, J.-Y. Xu, S. Turba, M. Leibold, F. Hampel, F. W. Heinemann, O. Walter, C. Würtele, M. Holthausen, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 429.
- [6] a) L. Li, A. A. N. Sarjeant, M. A. Vance, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15360; b) S. Thyagarajan, N. N. Murthy, A. A. N. Sarjeant, K. D. Karlin, S. E. Rokita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7003; c) L. Li, N. N. Murthy, J. Telser, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, S. E. Rokita, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7144; d) L. Li, A. A. N. Sarjeant, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7160.
- [7] D. S. Marlin, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4752.
- [8] a) R. H. Bailes, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1886; b) L. Sacconi, I. Bertini, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5180.
- [9] a) R. Cini, P. Orioli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 196; b) R. Cini, P. Orioli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2563.
- [10] a) M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4360; b) C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3867.
- [11] F. Carré, R. J. P. Corriu, E. Lancelle-Beltran, A. Mehdi, C. Reyé, R. Guillard, J. Sýkora, A. van der Lee, *Dalton Trans.* **2003**, 3211.
- [12] a) O. Rotthaus, S. LeRoy, A. Tomas, K. M. Barkigia, I. Artaud, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1545; b) A. L. Reiff, E. M. Garcia-Frutos, J. M. Gil, O. P. Anderson, L. S. Hegedus, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9162; c) M. Zabel, A. L. Poznyak, V. I. Pawlowski, *J. Struct. Chem.* **2005**, 46, 556.
- [13] E. V. Rybak-Akimova, W. Otto, P. Deardorf, R. Roesner, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2746.
- [14] I. A. Guzei, A. Bakac, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2390.
- [15] A. Nishinaga, T. Kondo, T. Matsuura, *Chem. Lett.* **1985**, 905.