

355969

PATENTE DE INVENCION

SC 3090/3107/3145/3239/II

10 JUL 1968



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para preparar derivados complejos
de rutenio"

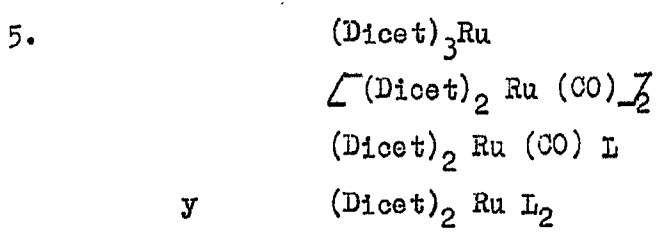
Solicitante: RHONE-POULENC S.A.,
entidad francesa, residente en
22, Avenue Montaigne, Paris 8e,
Francia.

La presente invención se refiere a la
preparación de nuevos complejos carbonilados del ru-
tenio derivados de los β -dionatorutenio.

Se conocen complejos del rutenio de fórmula
5. $RuI_2(CO)_2L_2$, en la que $L = NH_3$, piridina, p-metilaminina,

10 JUL 1958

R₂ y R₃ se asocian en un radical alcanotriilo, caracterizado porque se hace reaccionar el óxido de carbono sobre un compuesto del grupo formado por los cuerpos de fórmula general



en las que L representa un ligado mono- o polidentato distinto de una β-dicetona.

10.

A título ilustrativo como radicales R₁, R₂ y R₃, pueden citarse más precisamente radicales alquilo que contengan de 1 a 4 átomos de carbono, radicales trifluormetilo, fenilo, naftilos, radicales alquieno que tengan de 2 a 6 átomos de carbono, el heptatrienilo-1,4,7.

15.

Más particularmente los radicales Dicet pueden corresponder a las β-dicetonas siguientes: acetil-acetona, hexanodiona-2,4; heptanodiona-2,4; metil-5 hexanodiona-2,4; heptanodiona-3,5; trifluor-1,1,1 pentanodiona-2,4; benzoilacetona; dibenzoilmetano; trifluor-1,1,1 benzoil-2 acetona; β-naftoil-trifluoracetona; metil-3 pentanodiona-2,4; ciclohexanodiona-1,3; ciclohexanodiona-1,3; dimetil-5,5 ciclohexanodiona-1,3; acetil-2 ciclohexanona; hexahidronaftalenodiona-1,8.

20.

Entre los ligandos L se pueden citar particularmente mono- o poliaminas como la metilamina la etilamina, la ciclohexilamina, la etilendiamina; aldehidos como el formaldérido, el acetaldérido, el benzaldérido; iminas como la acetaldimina; amidas como la dimetilformamida, la propionamida; nitrilos como el propionitrilo,

25.

30.



10 JUL 1968

5. el acetonitrilo, el acrilonitrilo; fosfinas terciarias como la trifenilfosfina; arsinas y estibinas terciarias; compuestos mono o poliolefínicos como por ejemplo ciclooctadienos; bases heterocíclicas como la piridina, el bipyridilo-2,2', la fenantrolina-1,10.

10. Para la realización del procedimiento se opera preferentemente bajo una presión de óxido de carbono de a 100 bares y en presencia de un disolvente hidrocarbonado (alifático, como el pentano o el hexano; cicloalifático como el ciclohexano; aromático como el benceno) o de un eteróxido (por ejemplo metoxi-2 etano, dioxano). Presiones inferiores a 5 bares de óxido de carbono no se excluyen pero conducen a pequeñas velocidades de reacción. La temperatura de la reacción puede variar entre amplios límites; comúnmente está comprendida entre 15. 20 y 200°C.

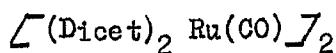
20. a) en el caso en que se utilice como compuesto de fórmula general $(\text{Dicet})_3\text{Ru}$, es particularmente ventajoso operar en presencia de derivados de rutenio tales como el óxido de rutenio hidratado $\text{RuO}(\text{OH})_2$, y los derivados carbonilados del rutenio $\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, o en presencia de rutenio metálico depositado o no sobre un soporte tal como el carbonato de bario o de calcio, alúmina o sílice. Se obtiene de este modo 25. una activación de la reacción. La cantidad de activador a utilizar puede variar entre amplios límites. De este modo se puede operar en presencia de una cantidad de activador que aporte una cantidad de rutenio metálico comprendida entre 0,001 y 10% en peso del rutenio metálico 30. aportado por el tris(β -dionato)rutenio. Se podría de-



1965

positar una cantidad de rutenio superior al 10% en peso, pero no se obtendría ventaja suplementaria.

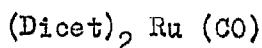
b) los compuestos de fórmula general



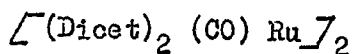
5. se obtienen por reacción de un tris(β -dionato)rutenio de fórmula general $(\text{Dicet})_3\text{Ru}$ sobre un compuesto susceptible de ceder un grupo carbonilo.

10. Entre los compuestos donadores de grupos carbonilos se pueden citar particularmente alcoholes como el metanol, el etanol, el metoxietanol, el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el alcohol alílico, el alcohol bencílico; amidas como la dimetilformamida o la dimetilacetamida; aldehidos como el metanal, el etanal o el propanal, cloruros de ácido como el cloruro de acetilo. La reacción se efectúa generalmente en un disolvente inerte (hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático), bien sobre todo en un exceso de donado de grupos carbonilo. La temperatura de la reacción está comprendida generalmente entre 20 y 200°C.

20. c) los compuestos de fórmula general



pueden obtenerse por reacción de un ligando L sobre un compuesto de fórmula



25. ó $(\text{Dicet})_2 (\text{CO}) \text{Ru} \text{L}'$

en la que L' representa un ligando distinto de una β -dicetona y menos donador de electrones que L.

30. La reacción se efectúa generalmente en el seno de un diluyente inerte (hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático); en el caso de que el li-

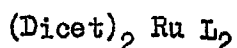


10 JUL 1968

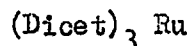
-6-

gando L sea líquido en las condiciones de la reacción, se puede utilizar como diluyente un exceso de ligando L. Se opera a una temperatura generalmente comprendida entre 20 y 200°C.

5. d) Los compuestos de fórmula general



se obtienen principalmente por acción de un ligando L sobre un tris(β -dionato) rutenio de fórmula general



10. bajo atmósfera de hidrógeno y en presencia de un catalizador de hidrogenación en particular un catalizador a base de rutenio, operando eventualmente en un medio disolvente.

15. Los complejos de fórmula (I) $(\text{Dicet})_2 \text{Ru}(\text{CO})_2$ sirven como catalizadores para reacciones muy diversas en química orgánica.

EJEMPLO 1 -

20. En un autoclave de 500 cm³ equipado de un dispositivo de calentamiento y de un sistema de agitación, se cargan:

- 7,25 g de acetilacetato de rutenio,

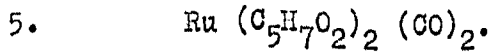
- 250 cm³ de benceno.

25. Se purga el autoclave por una corriente de óxido de carbono, y después se le cierra y se carga de óxido de carbono hasta una presión de 50 bares. Se lleva el contenido del autoclave a 140°C durante 15 horas, y después, tras el desgasificado, la masa reaccional se filtra y el disolvente se evapora.

30. Se aísla un residuo rojo que se extrae mediante 150 cm³ de pentano.

10 JUN 1954

Después de la evaporación de la solución se obtiene 3,39 g de un producto amarillo de punto de fusión 124°C, cuyo análisis centesimal y espectro infrarrojo corresponden al producto de fórmula



El rendimiento se eleva al 50% con respecto al acetilacetato de rutenio cargado.

EJEMPLO 2 -

10. En un autoclave de acero inoxidable de 125 cm³ se cargan:

- 0,30 g de acetilacetato de rutenio,
- 10 cm³ de benceno.

15. Se purga el autoclave con óxido de carbono, se le cierra y se carga de óxido de carbono hasta una presión de 50 bares. Se lleva el contenido del autoclave a 140°C durante 16 horas. Después de los tratamientos habituales se obtiene 0,027 g de bis (acetilacetato) dicarbonilrutenio, o sea un rendimiento del 10%.

EJEMPLO 3 -

20. En el aparato descrito en el ejemplo 2, se cargan:

- 0,50 g de acetilacetato de rutenio,
- 0,025 g de $\text{Ru O} (\text{OH})_2$,
- 12 cm³ de benceno anhidro.

25. Se carga con óxido de carbono hasta 50 bares, operando como en el ejemplo 1, después se calienta el contenido del autoclave durante 16 horas a 140°C, a continuación se refrigera a 20°C, se desgasifica, se filtra el contenido del autoclave y se concentra el filtrado hasta sequedad. Se obtiene un residuo sólido

30.



rojo que se extrae con 150 cm³ de pentano. Después de la concentración de la solución hasta sequedad, se obtienen 0,28 g de bis (acetilacetato)dicarbonil rutenio. El rendimiento se eleva al 64%.

5. EJEMPLO 4 -

Se opera como en el ejemplo 3, reemplazando el Ru O(OH)₂ por 0,016 g de rutenio en polvo obtenido mediante reducción de Ru O(OH)₂.

10. Se obtienen 0,1 g de bis (acetilacetato)dicarbonil rutenio, o sea un rendimiento del 24%.

EJEMPLO 5 -

Se opera como en el ejemplo 3, reemplazando el Ru O(OH)₂ por 0,336 g de rutenio depositado sobre carbonato de calcio (5% de metal).

15. Se obtienen 0,32 g de bis (acetilacetato)dicarbonil rutenio, o sea un rendimiento del 72%.

EJEMPLO 6 -

Se opera como en el ejemplo 3 reemplazando el Ru O(OH)₂ por 0,035 g de Ru₃(CO)₁₂.

20. Se recogen después de los tratamientos usuales 0,058 g de bis (acetilacetato)dicarbonil rutenio. El rendimiento es del 13%.

EJEMPLO 7 -

25. En un autoclave de 12,5 cm³ equipado como en el ejemplo 1 se cargan:

- 100 mg de bis(acetilacetato)carbonil acetoniitrilo rutenio,

- 4 cm³ de benceno.

30. Después se carga con óxido de carbono hasta una presión de 10 bares, operando como anteriormente



5. se calienta el contenido del autoclave a 90°C durante 15 horas. Se obtiene de esta forma una solución limpia que se evapora bajo presión reducida (20 mm de mercurio). Se recuperan 95,3 mg de bis(acetilacetato)dicarbonil rutenio (punto de fusión 124°C).

El rendimiento se eleva al 99%.

El bis(acetilacetato)carbonil acetoni-
trio rutenio utilizado como materia prima se prepara como sigue:

10. a) en un matraz de 500 cm³ equipado con un sistema de agitación, de un refrigerante ascendente y de una llegada de nitrógeno, se cargan:

- 10 g de acetilacetato de rutenio
- 300 cm³ de dietilenglicol.

15. Por agitación, se obtiene una suspensión roja que se calienta bajo atmósfera de nitrógeno a 145-150°C. Este producto se disuelve y la solución formada, primero rojo fuerte, vira poco a poco a anaranjado y después a amarillo verdoso. Después de 2 horas de calentamiento se refrigera, se filtra, después se concen-

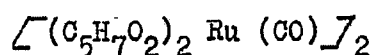
20. tra por destilación bajo presión reducida (0,1 mm. de mercurio). Cuando la temperatura alcanza 120°C en el matraz, se detiene la destilación. El residuo obtenido se lava entonces con 40 cm³ de dicloroetano. Se obtie-

25. nen de esta forma 6,17 g de producto amarillo verdoso. El dicloroetano de lavado se destila bajo vacío. Se recuperan 4,76 g de un residuo seco que se añade al producto obtenido anteriormente. El conjunto se disuelve en cloroformo (450 cm³) y la solución amarillo anaranja-

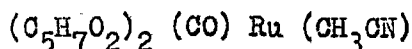
30. da obtenida se filtra sobre gel de sílice, después se



5. evapora el disolvente a sequedad. Se obtienen 9,2 g de producto sólido amarillo. Después de lavado con 15 cm³ de metanol, y a continuación con 10 cm³ de pentano, se obtienen 7 g de producto amarillo cuyo análisis centesimal el espectro infra-rojo y el espectro de masa corresponden al producto de fórmula:



- b) se calienta al reflujo durante 3 horas, bajo nitrógeno, una mezcla de 1,2 g del complejo precedente y 90 cm³ de acetonitrilo. A continuación se refrigera a 20°C, se filtra y concentra el filtrado bajo presión reducida (20 mm de mercurio). Se obtiene un residuo amarillo que pesa 1,31 g cuyo análisis centesimal, el espectro infra-rojo y el espectro de masa están de acuerdo con la fórmula:
- 10.
- 15.



EJEMPLO 8 -

En el autoclave de 12,5 cm³ equipado como en el ejemplo 1 se cargan:

20. - 100 mg de producto de fórmula $\left[\text{Ru} (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 (\text{CO}) \right]_2$
- 4 cm³ de benceno anhidro.

- Se calienta el contenido del autoclave durante 15 horas y 30 minutos a 90°C, a una presión de óxido de carbono de 10 bares. Se obtiene una solución amarilla que se evapora bajo nitrógeno. Se obtiene un residuo amarillo viscoso. Se recupera con 20 cm³ de pentano y se filtra la solución obtenida sobre alúmina. Después de la evaporación del filtrado se aíslan 88,6 mg de bis(acetilacetato)dicarbonil rutenio. El rendimiento se eleva
- 25.
- 30.



1968

al 82%.

EJEMPLO 9 -

En un autoclave de 125 cm³ se cargan:

- 0,2 g de Ru(C₅H₇O₂)₂ (CH₃-CN)₂,

- 15 cm³ de tolueno.

5.

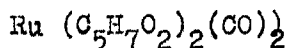
Se introduce el óxido de carbono a una

presión de 20 bares, se calienta durante 15 horas a 110°C, después se refrigera el autoclave, se desgasifica, y se concentra el medio reaccional. Se obtiene un resi-

10.

duo sólido de color anaranjado que se mezcla con 30 cm³ de pentano; se agita enérgicamente, se filtra, y después se evapora el pentano del filtrado. Se obtiene así con un rendimiento del 76%, un complejo cristalizado amarillo de fórmula

15.



N O T A

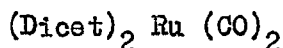
Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patente presentadas en Francia con los números PV. 100.058 de 23 de marzo de 1967, PV.102.292 de 11 de abril de 1967, PV. 112.456 de 29 de junio de 1967 y adición nº PV. 131.735 de 11 de diciembre de 1967, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención

30.

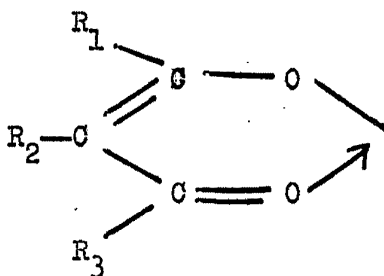


por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS COMPLEJOS DE RUTENIO"; caracterizándose por lo siguiente:

- 5. 1ª - Procedimiento para preparar derivados complejos de rutenio de fórmula general:



en la que los Dicet, que pueden ser iguales o diferentes, representan radicales de fórmula general



- 10. en la que R_1 y R_3 , que pueden ser iguales o distintos, representan radicales alquilo, eventualmente sustituidos por átomos de halógeno, o radicales arilo; R_2 tiene los mismos significados que R_1 y R_3 puede además representar un átomo de hidrógeno; dos de los radicales R_1 , R_2 y R_3 pueden por otra parte asociarse para formar un radical alquileno o incluso estos tres radicales R_1 , R_2 y R_3 se asocian en un radical alcanotriilo, caracterizado porque se hace reaccionar el óxido de carbono sobre un compuesto del grupo formado por los cuerpos de fórmula general

- 20. $(\text{Dicet})_3 \text{Ru}$
 $\left[(\text{Dicet})_2 \text{Ru} (\text{CO}) \right]_2$
 $(\text{Dicet})_2 \text{Ru} (\text{CO}) \text{L}$
 y $(\text{Dicet})_2 \text{Ru} \text{L}_2$



10 JUL 1968

-13-

en las que L representa un ligando mono- o polidentado distinto de una β -dicetona.

2ª - Procedimiento para preparar derivados complejos de rutenio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

RHONE-POULENC S.A.,

10 JUL 1968
D. GÓMEZ ACEBO Y MODEI
D. B. Firmado: F. Hernández Ruiz