[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07F 15/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01809450.3

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1178948C

[22] 申请日 2001.5.4 [21] 申请号 01809450.3
[30] 优先权
[32] 2000.5.16 [33] EP [31] 00110429.8
[86] 国际申请 PCT/IB2001/000784 2001.5.4
[87] 国际公布 WO2001/087901 英 2001.11.22
[85] 进入国家阶段日期 2002.11.14
[71] 专利权人 弗门尼舍有限公司
地址 瑞士日内瓦
[72] 发明人 阿尔布雷克特·库特·卢茨·萨尔茨弗兰克·彼德·赫伯特·波德维尔斯斯特凡·盖泽尔
审查员 李跃然

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所
代理人 刘激扬

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 钌化合物的制备方法

[57] 摘要

本发明描述了一种制备式(I)：[Ru(dienyl)$_2$]的钌化合物的方法，其中“dienyl”表示取代的戊二烯基或环庚二烯基，该方法包括在：1)能够将 Ru(IV)还原为 Ru(II)的伯醇或仲醇，和2)碱金属碳酸盐存在下，使二氯(2，7－二甲基辛－2，6－二烯－1，8－亚基)钌与适当二烯反应，标题化合物可以用作钌催化剂前体。

ISSN1008-4274

1.一种制备式(I)所示钌化合物的方法，

$[Ru(dienyl)_2]$ (I)

其中“dienyl”表示2,4-二甲基-2,4-戊二烯基、2,3,4-三甲基-2,4-戊二烯基、2,4-二甲基-1-氧杂-2,4-戊二烯基或2,4-环庚二烯基，所述的方法包括在：

1)能够将Ru(IV)还原为Ru(II)的伯醇或仲醇，和

2)碱金属碳酸盐

存在下，使二氯(2,7-二甲基辛-2,6-二烯-1,8-亚基)钌与上述二烯基相应的二烯反应。

2.按照权利要求1所述的方法，其中所述的反应在催化剂量的乙腈存在下进行。

3.按照权利要求1或2中任一项所述的方法，其中所述的醇是乙醇或甲醇。

4.按照权利要求1所述的方法，其中所述碱金属碳酸盐是碳酸锂。

5.按照权利要求1所述的方法，其中在乙醇、乙腈和碳酸锂存在下，使二氯(2,7-二甲基辛-2,6-二烯-1,8-亚基)钌与2,4-二甲基-1,3-戊二烯反应，生成双(2,4-二甲基-2,4-戊二烯)钌。

钌化合物的制备方法

技术领域

本发明涉及可以用作钌催化剂前体的钌化合物的制备方法。更具体讲，涉及式(I)所示钌化合物的制备方法，

$[Ru(dienyl)_2]$ (I)

其中“dienyl”表示戊二烯基或环庚二烯基。

现有技术

本发明的化合物，双(2,4-二甲基-2,4-戊二烯基)钌或者$[Ru(DMPD)_2]$,是一种可以用来制备多种钌催化剂，特别是可以用作不对称催化剂用的已知产品。虽然此化合物的已知合成方法已由 L. Stahl 等人在《Organometallics》1983,2，1229-1234 上作了说明，但是这种已知方法的实际实施表明，由于它以低产率(小于40%)产出所需的化合物而不适于工业应用。

发明的说明

为了克服该已知方法的局限性，本发明特别涉及一种制备式(I)所示钌化合物的新方法，

$[Ru(dienyl)_2]$ (I)

其中“dienyl”表示取代的戊二烯基或环庚二烯基，所述的方法包括在:

1)能够将 Ru(IV)还原为 Ru(II)的伯醇或仲醇，和

2)碱金属碳酸盐

存在下，使二氯(2,7-二甲基辛-2,6-二烯-1,8-亚基)钌与适当二烯反应。

这里所述的术语“适当二烯”，是指能为具体的化合物(I)提供相应二烯基的二烯。

按照本发明的一种优选的实施方式，所述的反应在催化剂量的乙腈存在下进行。

本发明方法特别适于制备其中“二烯”代表 2,4-二甲基-2,4-戊二烯基、2,3,4-三甲基-2,4-戊二烯基、2,4-二甲基-1-氧杂-2,4-戊二烯基或 2,4-环庚二烯基的化合物(I)。

作为本发明方法的原料化合物用的二氯(2,7-二甲基辛-2,6-二烯-1,8-亚基)钌，是一种已知化合物。此化合物的几种合成方法事实上已被公开，例如 L. Porri 等人在《Tetrahedron Lett.》1965，4187-4189，D. N. Cox 等人在《Inorg. Chem.》1990,29,1360-1365，和 J. G. Toerien 等人在《J. Chem. Soc. Dalton Trans.》,1991,1563-1568 上作了介绍。然而就我们所知，从来没有报道或建议过使用这种已知化合物制备化合物(I)。

适于本发明方法采用的伯醇或仲醇，包括乙醇、甲醇和异丙醇，其中优选采用乙醇。

适于本发明方法采用的碱金属碳酸盐包括锂、钠、钾的碳酸盐，优选采用碳酸锂。

按照本发明的一种优选实施方案，在乙醇、乙腈和碳酸锂存在下，使二氯(2,7-二甲基辛-2,6-二烯-1,8-亚基)钌与 2,4-二甲基-1,3-戊二烯反应，生成双(2,4-二甲基-2,4-戊二烯)钌或 $[Ru(DMPD)_2]$。

不同于已知方法，本发明方法能以高产率制备化合物(I)，许多场合下产率大于 90%。此方法能在简易设备中进行，而且无需特定温度和压力条件。

以下借助于实施例进一步详细说明本发明，这些实施例中温度采用摄氏温标，而略语含义与本领域中通用的相同。

实施例 1

[钌(2,4-二甲基-2,4-戊二烯)$_2$]的制备

将{$RuCl_2$(2,7-二甲基-2,6-辛二烯-1,8-亚基)}$_2$(3.8 克，6.16 毫摩尔)和碳酸锂(8.8 克，119 毫摩尔)悬浮在乙醇(150 毫升)、乙腈(0.33 毫升)和 2,4-二甲基-1,3-戊二烯(4.6 克，48 毫摩尔)的混合液中，回流搅拌形成的混合物 5 小时。用旋转蒸发器除去低沸点挥发份，残余物用二氯甲烷萃取，萃取物经过滤和离心分离，得到残余物用升华法纯化(10^{-3} 巴，80℃)。

产率 93%(3.36 克，11.5 毫摩尔，黄色结晶)

^{1}H-NMR(250MHz, C_6D_6): δ = 4.63(s,2H,H-3); 2.71(s,4H,H-1$_{exo}$); 1.73(s,12H,H-4); 0.86(s,4H,H-1$_{endo}$)。

^{13}C-NMR(62.9MHz, C_6D_6): δ = 100.3(C-2); 97.8(C-3); 46.8(C-1); 26.3(C-4)。

实施例 2

[钌(2,4-环庚二烯)$_2$]的制备

将{$RuCl_2$(2,7-二甲基-2,6-辛二烯-1,8-亚基)}$_2$(0.31 克，0.5 毫摩尔)和碳酸锂(0.15 克，2.0 毫摩尔)悬浮在乙醇(10 毫升)、乙腈(26 微升,0.5 毫摩尔)和 1,3-环庚二烯(0.94 克，10 毫摩尔)的混合液中，然后按照实施例 1 所述方法处理得到的混合物。

产率 80%(0.23 克，0.8 毫摩尔)

^{1}H-NMR(250MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 5.01(t,2H,H-1); 4.37(dd,4H,H-2); 3.88(m,4H,H-3); 2.15,1.66(m,8H,H-4)。

^{13}C-NMR(62.9MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 94.56(C-1); 88.21(C-2); 64.88(C-3); 34.95(C-4)。

实施例 3

[钌(2,3,4-三甲基-2,4-戊二烯)$_2$]的制备

除了用 2,3,4-三甲基戊-1,3-二烯(0.33 克，3.0 毫摩尔)代替 1,3-环庚二烯之外，与前面实施例说明的同样方式进行反应。

产率 62%(0.20 克，63%)

^{1}H-NMR(250MHz, C_6D_6): δ = 2.73(s,4H,H-1$_{exo}$); 1.53(s,12H,H-4); 1.46(s,6H,H-5); 0.86(s,4H,H-1$_{endo}$)。

^{13}C-NMR(62.9MHz, C_6D_6): δ = 105.9(C-3); 96.26(C-2); 49.0(C-1); 25.2(C-4); 16.4(C-5)。