

Preliminary communication

ALKYL-, ALKENYL- UND HYDRIDO-OLEFIN-KOMPLEXE DES RUTHENIUMS

HERBERT LEHMKUHL, JÜRGEN GRUNDKE, REINHARD BENN\*,  
 GERHARD SCHROTH\* und RICHARD MYNOTT\*\*

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr  
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Juni 1981)

Summary

Cp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru-prim.alkyl complexes 2–6 and the η<sup>1</sup>-alkenylruthenium compound 7 have been prepared by treatment of the corresponding chlororuthenium compound 1 with the appropriate organomagnesium halides. Magnesium compounds with sec.- or tert.-alkyl groups afford the hydrido-Ru-complex 8 via olefin elimination. At 80°C 3–5 eliminate one PPh<sub>3</sub> and are converted into the hydridoolefin-complexes 9–11. Stable Cp(PPh<sub>3</sub>)Ru-η<sup>1</sup>,η<sup>2</sup>-4-alkenyl complexes 14 and 15 are obtained if β-H-elimination is prevented by *trans* configuration of Ru and β-H in a cyclopropyl system.

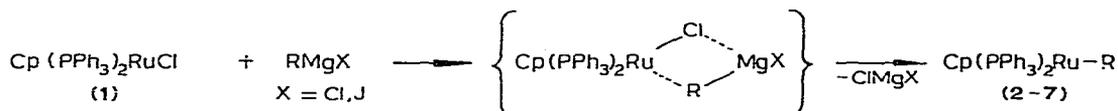
Alkylruthenium(II)-Komplexe des Typs Cp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RuR sind bisher nur mit solchen Alkylresten bekannt, die keinen β-Wasserstoff besitzen (R = CH<sub>3</sub> (2) [1], CH<sub>2</sub>Ph [2]). Da Alkylverbindungen mit β-ständigem H als Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrierung von Olefinen mit Ru-H-Katalysatoren [3] angenommen werden, interessierten wir uns für deren Eigenschaften.

Stone et al. [1] stellten bei der Umsetzung von Cp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RuCl (1) [1] mit Methylmagnesiumjodid und nachfolgender hydrolytischer Aufarbeitung nur den Austausch von Chlor gegen Jod in 1 fest. Unterlässt man jedoch die Hydrolyse, so konnten wir 2 in 69% Ausbeute isolieren. In gleicher Weise wurden die Alkyl-Komplexe 3–6 und die Alkenyl-Verbindung 7 durch Umsetzung von 1 mit den entsprechenden Organomagnesiumhalogeniden in einer Toluol/Ether-Mischung bei –10°C erhalten. Die Rohprodukte sind, abhängig von der Reaktionstemp. und vom Alkylrest R, mit Cp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RuH (8) [1] verunreinigt. Beim Umkristallisieren aus Toluol-Pentan verbleibt 8 weitgehend in

\*<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen.

\*\*<sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchungen.

der Mutterlauge. Alkylverbindungen mit R = sek.-Propyl, sek.- und tert.-Butyl konnten bisher nicht erhalten werden. Statt dessen entstand 8 in jeweils ca. 70% Ausbeute.

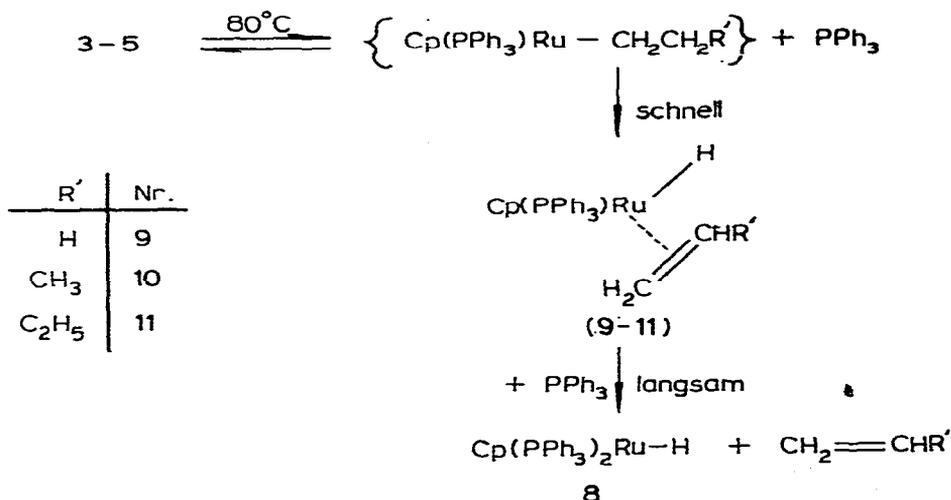


R	Nr.	Ausb. <sup>a</sup> (%)
CH <sub>3</sub>	2	52(Cl) ; 69 (J)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	31
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4	35
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5	70
CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6	52
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	7	38

<sup>a</sup> Reinheit > 98 %

SCHEMA 1

Erhitzt man 3–5 in Toluol auf 80°C, so erhält man unter primärer Abspaltung eines Triphenylphosphan-Moleküls die neuen Hydridoruthenium-Olefin-Komplexe 9–11, s. Schema 2. Die Bildungsgeschwindigkeit von 9 aus 3 wird durch überschüssiges Phosphan stark verlangsamt. 9 konnten wir bisher nur in 90proz. Reinheit (10% 8) isolieren, 9–11 wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch [4 identifiziert.



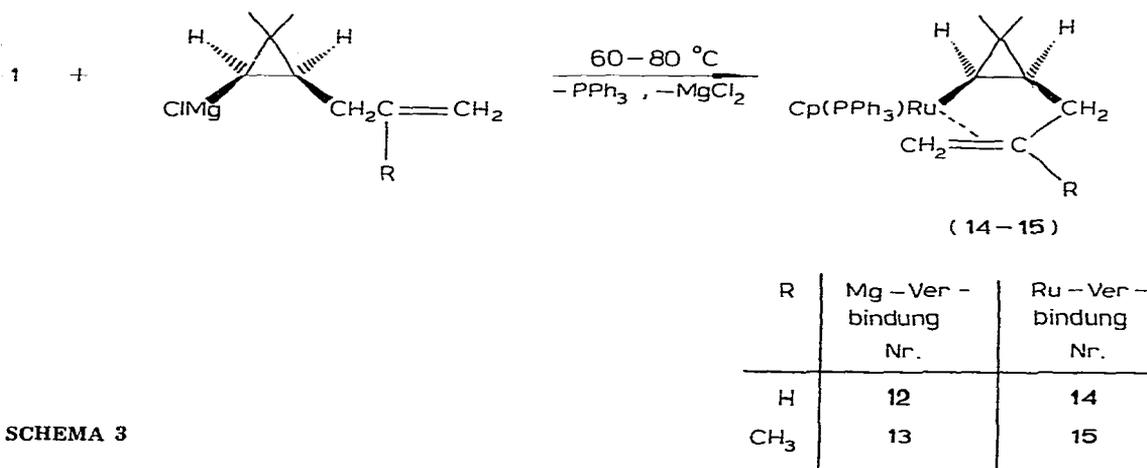
SCHEMA 2

9–11 reagieren bei 80°C langsam mit PPh<sub>3</sub> unter Verdrängung des Olefins zu 8. Beim Erhitzen von 6 wird zwar auch der zu 9–11 analoge Isobuten-

Komplex als Zwischenstufe durchlaufen ( $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR),  $\text{PPh}_3$  verdrängt Isobuten jedoch rasch unter Bildung von 8.

Der Hydridkomplex 8 entsteht demnach aus 3–5 über 9–11 nach Gl. 2 erst oberhalb von  $60^\circ\text{C}$ , z.B. aus 3 über 9 innerhalb 24 h bei  $80^\circ\text{C}$  zu 40%. Für die Bildung von 8 bei der Reaktion von 1 mit Organomagnesiumhalogeniden bei  $-10^\circ\text{C}$  muss daher ein anderer und zum Austausch von Halogenid gegen Alkyl gemäss Gl. 1 alternativer Mechanismus wirksam sein. Da die Tendenz zur Bildung von 8 mit der Anzahl der  $\beta$ -H-Atome im Alkylrest steigt, nehmen wir eine direkte Hydridübertragung vom an Mg gebundenen Alkylrest auf Ru an.

In der Alkenylverbindung 7 ist die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung nicht komplexiert ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR). Oberhalb  $60^\circ\text{C}$  wird durch Abspaltung eines  $\text{PPh}_3$  zwar eine freie Koordinationsstelle am Ru geschaffen, es erfolgt jedoch Umlagerung in isomere  $\eta^3$ -Allylverbindungen [5,6]. Ein Zwischenprodukt zeigt ein  $^1\text{H}$ -NMR-Signal bei



SCHEMA 3

$-10.27$  ppm(d), das auf die Anwesenheit eines  $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{RuH}(\eta^2\text{-Olefin})$ -Komplexes hindeutet (10:  $-10.28$  ppm (d)). Somit verläuft diese Isomerisierung wahrscheinlich über  $\beta$ -H-Eliminierung, die, ausser durch Substitution [7] am  $\beta$ -C, durch *trans*-Stellung von Metall und  $\beta$ -H in einem konformativ starren Ringsystem [8] verhindert werden sollte. Die Umsetzung von 1 mit den Mg-Verbindungen 12 und 13 [9] führt bei  $60$ – $80^\circ\text{C}$  unter Abspaltung eines  $\text{PPh}_3$  tatsächlich zu den  $\eta^1, \eta^2$ -Alkenylruthenium-Komplexen 14 und 15 (Schema 3).

In beiden Verbindungen 14 und 15 ist die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung an Ru komplexiert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Komplexierungsverschiebungen  $\Delta\delta$  betragen für die olefinischen Protonen  $-1.7$  bis  $-2.8$  ppm, die  $\Delta\delta$ -Werte für die olefinischen C-Atome ( $^{13}\text{C}$ -NMR) sind ca.  $-64$  ppm (15), bzw. ca.  $-75$  ppm (14).

TABELLE 1

ELEMENTARANALYSEN VON 3–8, SOWIE 14 UND <sup>31</sup>P-NMR-DATEN

Nr.	Analysen (Gef. (ber.) (%))				<sup>31</sup> P-NMR <sup>a</sup> (δ(P), ppm)
	C	H	P	Ru	
2 [1]					54.6 (s)
3	71.68 (71.75)	5.54 (5.60)	8.52 (8.61)	14.12 (14.04)	53.1 (s)
4	72.14 (72.02)	5.69 (5.77)	8.36 (8.44)	13.84 (13.77)	53.4 (s)
5	72.19 (72.27)	6.03 (5.93)	8.22 (8.28)	13.43 (13.51)	53.3 (s)
6	72.20	5.90	8.36	13.44	52.8 (s)
7	73.00 (72.94)	6.02 (5.99)	7.92 (8.00)	12.89 (13.06)	53.3 (s)
8	71.35 (71.19)	5.30 (5.25)	8.85 (8.96)	14.45 (14.61)	67.7 (d)
14	69.30 (69.25)	6.20 (6.19)	5.79 (5.76)	18.68 (18.80)	65.8 (s)

<sup>a</sup> 32.4 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>.

## Literatur

- 1 T. Blackmore, M.I. Bruce und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2376; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 106.
- 2 M.I. Bruce, R.C.F. Gardner, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone, M. Welling und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 621.
- 3 P.S. Hallman, D. Evans, J.A. Osborn und G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, (1967) 305.
- 4 <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; -60°C): δ (ppm) 4.96 (s, Cp), 2.53(t), 1.92(t), 0.74(t), 0.38(m) je 1 Ethylenproton, -11.33 (d, Ru-H), <sup>31</sup>P-NMR (32,4 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>): δ 77.3(d) ppm.
- 5 H. Lehmkuhl, H. Mauermann und R. Benn, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 754.
- 6 H. Lehmkuhl und J. Grundke, unveröffentlicht.
- 7 H. Lehmkuhl, A. Ruffínska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 317; *J. Organometal. Chem.*, 188 (1980) C36.
- 8 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn und A. Ruffínska, *J. Organometal. Chem.*, 216 (1981) C41.
- 9 H. Lehmkuhl und K. Mehler, *Liebigs Ann. Chem.*, (1978) 1841.