

Preliminary communication

Spaltung aromatischer und vinyli-scher C–H-Bindungen durch Cyclopentadienylruthenium(II)-Komplexe

Herbert Lehmkuhl*, Marita Bellenbaum und Jürgen Grundke

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

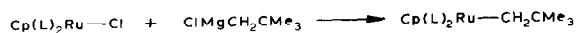
(Eingegangen den 27. Mai 1987)

Abstract

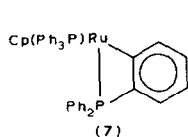
Neopentylruthenium complexes of the type $\text{Cp}(\text{Me}_n\text{Ph}_{3-n}\text{P})_2\text{RuCH}_2\text{CMe}_3$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, C_5Me_5 ; $n = 0-3$) react with aromatic C–H bonds in benzene or toluene to give the corresponding phenyl- or tolyl-ruthenium compounds and neopentane. With toluene, a mixture of the *m*- and *p*-tolyl complexes is formed. The reactivity of the neopentylruthenium compounds decreases with increasing degree of methyl substitution at the phosphorus atom, and with bidentate phosphane ligands. A permethylated Cp group increases the reactivity. $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Me}_3\text{P})_2\text{RuCH}_2\text{CMe}_3$ reacts also with the vinylic C–H bond of ethylene to form an $(\eta^2\text{-ethylene})\text{vinylruthenium}$ complex.

Bei der Fortsetzung unserer Arbeiten über Synthese und Eigenschaften von Rutheniumkomplexen des Typs $\text{Cp}(\text{R}_3\text{P})(\text{L})\text{RuX}$ [$\text{L} = \text{R}_3\text{P}$, $\text{X} = \text{H}$, alkyl, aryl, alkenyl] [1,2]; ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$, Styrol; $\text{X} = \text{H}$, Me, Et, Pr) [3]] erhielten wir aus $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCl}$ und Neopentylmagnesiumbromid in Toluol bei 80°C statt der angestrebten Neopentylruthenium-Verbindung Neopentan und ein Gemisch von zwei Tolylrutheniumkomplexen im Verhältnis 70–80/30–20, die als **8** und **13** identifiziert wurden, s. Schema 1. Führt man die Umsetzung in Benzol durch, wird die Phenylruthenium-Verbindung **9** erhalten. In Ethylcyclohexan entsteht das *ortho*-Metallierungsprodukt **7**. Die Reaktionen von **9** mit Toluol zum Gemisch von **8**, **13** und Benzol sind bei $60-80^\circ\text{C}$ reversibel. **14** bzw. reines **13** reagieren mit Toluol ebenfalls zu einem Gemisch von **8** und **13** gleicher Zusammensetzung [4 *]. Wir schliessen aus diesen Befunden, dass bei der Umsetzung von $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCl}$ mit Neopentylmagnesiumhalogenid zwar primär die Neopentylruthenium-Verbindung **1** entsteht, diese jedoch unter den Reaktionsbedingungen über das koordinativ ungesättigte, instabile **A** unter *o*-Metallierung zu **B** reagiert. Mit Benzol oder Toluol

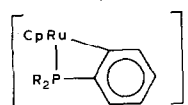
* Literaturnummern mit einem Sternchen deuten Bemerkungen in der Literaturliste an.



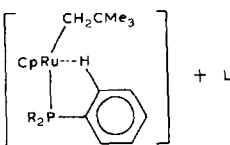
(1-6)



(7)

$$\uparrow + \text{Ph}_3\text{P}, \text{R} = \text{Ph}$$


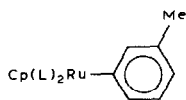
(B)



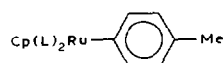
(A)

Wenn 1,2,5,6

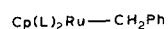
$\pm L, \pm C_6H_6$	$\pm Toluol, \pm L$
---------------------	---------------------

 $\pm \tau_{oluo}, \pm L$ 

(8: Cp = C₅H₅; L = Ph₃P)



(13 : Cp = C₅H₅ ; L = Ph₃P)



(14: Cp = C₅H₅ ; L = Ph₃P [8])

(9-12)

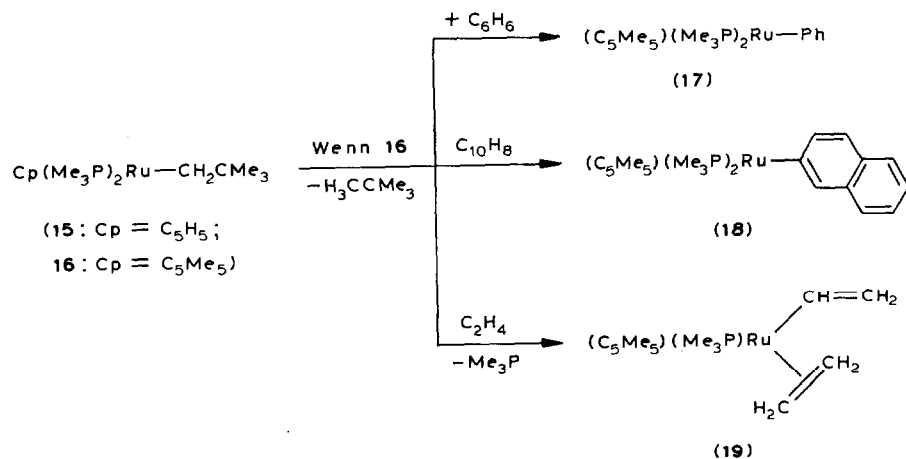
(9 : Cp = C₅H₅; L = Ph₃P

10: $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{L} = \text{MePh}_2\text{P}$

11: Cp = C₅Me₅; L = MePh₂P

12: Cp = C₅Me₅; L = Me₂PhP)

Schema 1.



Schema 2.

setzt sich **B** dann zu **9** bzw. zum Gemisch von **8** und **13** um. Bei deren Abwesenheit, z. B. in Ethylcyclohexan, stabilisiert sich **B** durch Anlagerung eines Ph_3P -Liganden zu **7**, s. Schema 1.

Bei Ligandenvariation infolge Ersatzes von Phenyl- durch Methylgruppen sowie bei Komplexierung an ein bidentates Phosphan waren die Neopentylruthenium-Komplexe **2**, **3** und **4** isolierbar. **2** reagiert bei 80 °C (8 h) mit Benzol zu **10**; **3** und **4** sind bis 120 °C gegenüber Benzol inert.

Ersetzt man den C_5H_5 -Liganden durch einen permethylierten C_5Me_5 -Rest, so nimmt bei gleichem Phosphan die Reaktivität der Neopentylruthenium-Komplexe gegenüber Benzol oder Toluol zu. Beim Versuch der Darstellung von **5** und **6** in

Tabelle 1

Analytische und spektroskopische Daten [7*]

	Ausb. (%)	NMR-Daten	
		$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^{13}\text{C})$ bzw. $\delta(^1\text{H})$
2	49	40.0 ^a	¹ H: 4.70 (Cp), 1.33 (s, CH_3 (Neopentyl))
3	98	23.1 ^a	¹ H: 4.57 (Cp), 1.27 (s, CH_3 (Neopentyl))
4	23	91.9 ^b	¹ H: 4.91 (Cp), 0.46 (m, Ru- CH_2), 0.82 (s, CH_3)
15	50	12.5 ^a	¹³ C: 36.5 (C(2)), 35.4 (C(3)), 20.1 (C(1))
9	12	51.5 ^a	¹³ C: 156.6 (C(1), RuPh, ² J(P-C) 16.0 Hz), 147.8 (C(2), ³ J(P-C) 4.1 Hz), 125.2 (C(3)) 119.7 (C(4))
10	23	41.0 ^d	¹ H: 4.34 (Cp), 6.68 (m, <i>m</i> -, <i>p</i> -H(RuPh))
11 ^e		38.8 ^c	¹³ C: 165.3 (C(1), Ru-Ph, ² J(P-C) 16.6 Hz), 147.8 (C(2), ³ J(P-C) 4.3 Hz), 124.9 (C(3)), 119.9 (C(4))
12 ^e		19.7 ^c	¹ H: 1.52 (m, C_5Me_5), 6.7 (2m, <i>m</i> -, <i>p</i> -H)
17		6.3 ^d	¹ H: 1.57 (m, C_5Me_5), 1.33 (m, Me(P), 6.69 (m, <i>m</i> -, <i>p</i> -H(RuPh))
8		51.8 ^b	¹³ C: 155.8 (C(1), Ru-Tolyl, ² J(P-C) 16.3 Hz), 149.2 (C(2), ³ J(P-C) 5.1 Hz), 133.7 (C(3)), 120.4 (C(4)), 124.8 (C(5)), 144.08 (C(6), ³ J(P-C) 3.6 Hz), 21.1 (Me)
13 ^e	13	51.4 ^a	¹³ C: 149.7 (C(1), Ru-Tolyl, ² J(P-C) 16.0 Hz), 147.8 (C(2), ³ J(P-C) 4.3 Hz), 126.7 (C(3)), 128.3 (C(4)), 20.7 (Me)
14	7	50.3 ^a	¹³ C: 4.33 (C(1), Ru- CH_2 , ² J(P-C) 22.4 Hz), 161.1 (C(1)(Ph)), ³ J(P-C) 4.8 Hz), 120.6(C(4)(Ph))
18	20	6.0 ^d	¹ H: 1.58 C_5Me_5 , 7.70 (1-H), 7.56 (3-H), 7.51 und 7.38 (5-, 8-H), 7.15 (4-H), 7.13 und 7.04 (6-, 7-H)
19 ^f	45	18.1 ^b	¹³ C: 163.7 (C(1)(Vinyl)), ² J(P-C) 23.7 Hz), 121.5 (C(2)(Vinyl)), ³ J(P-C) 3.9 Hz), 93.3 (C_5Me_5), 41.7 und 34.9 (Ethylen), 9.04 (Me(Cp))

^a Toluol- d_8 . ^b Benzol- d_6 . ^c THF- d_8 . ^d Dioxan- d_8 . ^e Die Elementaranalysen entsprechen den berechneten Werten. ^f ¹H-NMR (200 MHz, 300 K): δ 7.85 (m, 1-H(Vinyl)), 6.50 (m, 2-H(E)(Vinyl)), 5.70 (m, 2-H(Z)(Vinyl)), 1.45 (s, MeCp), 0.79 (d, Me(P)); Anmerkung bei der Korrektur (2. Juli (1987): (400 MHz, 193 K). Ethylenprotonen: δ 2.09 (m, 1-H), 1.67 (m, 1-H¹), 1.38 (m, 2-H), 1.40 (m, 2-H¹)).

Benzol bei 60 bzw. 20 °C isoliert man die Phenylruthenium-Verbindungen **11** und **12**.

Bei Abwesenheit von Phenylgruppen im Phosphanliganden isoliert man mit PMe_3 die Neopentylruthenium-Komplexe **15** und das in der Zwischenzeit auch von Grubbs und Bercaw [5] beschriebene **16**. **15** ist bis 120 °C gegenüber Benzol stabil, **16** reagiert zwischen 20 und 80 °C zu **17** und Neopentan [6*]. Mit Naphthalin entsteht in 1,4-Dioxan **18**, s. Schema 2. Die Aktivierung von C-H-Bindungen bei der Reaktion von Neopentylruthenium mit Kohlenwasserstoffen ist nicht auf aromatische Systeme beschränkt. **16** reagiert mit Ethylen (90 bar) bei 80 °C in 1,4-Dioxan und bildet den (η^2 -Ethylen)vinylruthenium-Komplex **19**, der in 45%-Ausb. in Form gelber Kristalle isoliert wurde.

Tabelle 1 fasst spektroskopische Ergebnisse zusammen.

Literatur

- 1 H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott, Chem. Ber., 116 (1983) 159.
- 2 H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott, Chem. Ber., 116 (1983) 176.
- 3 H. Lehmkuhl, J. Grundke, G. Schroth und R. Benn, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1050.
- 4 *o*-Tolyl- und Benzylmetall-Verbindungen konnten in den Mischungen nicht mehr nachgewiesen werden (^1H -, ^{31}P -NMR). Wahrscheinlich liegt ein Gleichgewichtsgemisch der Tolylverbindungen vor. Bei $\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})(\text{H})\text{Rh}$ -Tolyl-Komplexen ist das Isomerenverhältnis entsprechend **14**/*o*-Tolyl/**13**/**8** = 0/0/33/67, s. W.D. Jones und F.J. Feher, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 620.
- 5 T.D. Tilley, R.H. Grubbs und J.E. Bercaw, Organometallics, 3 (1984) 274.
- 6 Jetzt erschien eine Arbeit von Bercaw et al. in der die Autoren eine Reaktion von **16** mit Arenen erwähnen, s. R.G. Bray, J.E. Bercaw, H.B. Gray, M.D. Hopkins und R.A. Paciello, Organometallics, 6 (1987) 922.
- 7 NMR-Datensammlung Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 8 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.