

Die paramagnetischen Boran-Komplexe  $[1(\text{BEt}_3)_2]^{\ominus\ominus}$  und  $[2(\text{BEt}_3)_2]^{\ominus\ominus}$  wurden auch durch Elektron-Kern-Doppelresonanz (ENDOR) und Elektron-Kern-Kern-Dreifachresonanz (TRIPLE) in Lösung charakterisiert, wobei neben den  $^1\text{H}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Signalen erstmalig Resonanzlinien der Isotope des Bors beobachtet werden konnten (Fig. 2).

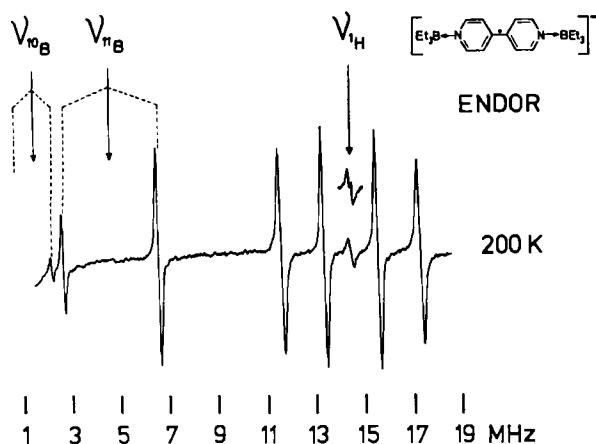
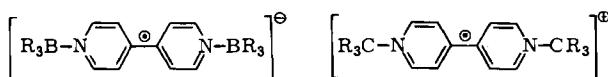


Fig. 2. Elektron-Kern-Doppelresonanz(ENDOR)-Spektrum des aus 4,4'-Bipyridin 2 und  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  in THF erhaltenen Radikals  $[2(\text{BEt}_3)_2]^{\ominus\ominus}$  bei 200 K. Entsprechend der ENDOR-Resonanzbedingung  $\nu_{\text{ENDOR}} = |\nu_n \pm \alpha_n/2|$  werden Linienpaare für eine  $^{11}\text{B}$ - und drei  $^1\text{H}$ -Kopplungen gefunden, die jeweils um die freie Kernfrequenz  $\nu_n$  zentriert sind ( $^1\text{H}$ :  $\nu_H = 14.40$  MHz, Kernspin  $I = 1/2$ ;  $^{11}\text{B}$ : 81.17% natürliche Häufigkeit,  $\nu_{11\text{B}} = 4.62$  MHz,  $I = 3/2$ ). Für das Isotop  $^{10}\text{B}$  (18.83%,  $\nu_{10\text{B}} = 1.55$  MHz,  $I = 3$ ) liegt die tieffrequente Linie unterhalb von 1 MHz und kann aus apparativen Gründen nicht mehr beobachtet werden. Die  $^{14}\text{N}$ -Signale sind erst bei höherer Temperatur registrierbar (vgl. Supplement). Meßbedingungen: 100 W RF-Leistung, 40 mW Mikrowellenleistung (X-Band), 10 kHz Frequenzmodulation, Hub  $\pm 60$  kHz, 1 Scan mit 1.25 s Zeitkonstante.

Die Voraussetzungen, Heterokern-ENDOR-Signale zu beobachten<sup>[12]</sup>, sind bei diesen Radikalkomplexen besonders günstig, da sich das ungepaarte Elektron überwiegend im  $\pi$ -System des Heterocyclus befindet. Die vollständige Analyse der Spektren liefert Hyperfeinkopplungskonstanten einschließlich ihrer Vorzeichen sowie Informationen über das Relaxationsverhalten der einzelnen Kernsorten.

Die Selektivität der Bildung des Radikalkomplexes bedarf einer Erläuterung. Anders als mit  $\text{LiAlH}_4$  entsteht aus 1 und  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  nicht das Tripelion  $[1(\text{Li})_2]^{\ominus\ominus}$ <sup>[4b, 6]</sup>, sondern ein anionischer Bis(triethylboran)-Komplex; Ursache hierfür ist die hohe Lewis-Acidität von Triethylboran. Der entsprechende Radikalkomplex mit 4,4'-Bipyridin (Fig. 2) ist isoelektronisch mit den bekannten Viologen-Radikalkationen:



2,2'-Bipyridin 3 dagegen ergibt mit  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  das  $\text{Li}^+$ -Ionenpaar und keinen Diorganoboron-Komplex – ein Effekt der hier ungünstigeren Chelatstruktur<sup>[8c]</sup>. Koordinationseffekte spielen demnach nicht nur bei der Bildung der diamagnetischen Reaktionsprodukte eine Rolle, sie beeinflussen auch die auf dem „escape“-Weg<sup>[6]</sup> entstehenden Radikalprodukte bei SET-Reaktionen. Zur Identifizierung dieser Radikalprodukte erweist sich die Kombination ENDOR/TRIPLE-Spektroskopie als Methode der Wahl; insbesondere seit Heterokern-Untersuchungen mit diesen Methoden möglich sind.

Eingegangen am 6. Juli 1983 [Z 454]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1209–1220

- [1] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1669; *Tetrahedron* 35 (1979) 567; H. C. Brown, S. C. Kim, S. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1.
- [4] a) W. Kaim, *Angew. Chem.* 94 (1982) 150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 140; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 289; b) *ibid.* 94 (1982) 150 bzw. 21 (1982) 141 bzw. 1982, 298; c) *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3833; d) *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 783.
- [6] Vgl. W. Kaim, *Angew. Chem.* 95 (1983) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 171.
- [8] a) W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 677 – der borhaltige Radikal-Komplex ist als  $[1(\text{BEt}_3)_2]^{\ominus\ominus}$  zu formulieren; b) *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 157; c) *Chem. Ber.* 114 (1981) 3789.
- [12] M. Plato, W. Lubitz, K. Möbius, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1202.

## Aryl(hydrido)ruthenium-Komplexe durch C-H-Addition: Isolierung eines viergliedrigen Metallacyclus als Zwischenstufe\*\*

Von Heidrun Kletzin und Helmut Werner\*

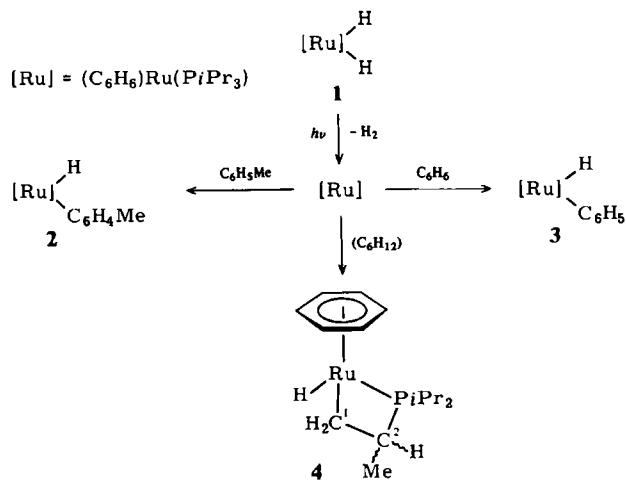
Dem Problem der Aktivierung von C–H-Bindungen durch Übergangsmetalle kommt großes Interesse zu<sup>[1a]</sup>. *Chatt* und *Davidson* hatten 1965 erstmals gezeigt, daß ein koordinativ ungesättigter Metallkomplex des Typs  $\text{RuL}_4$  ( $\text{L}_2 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$ ) mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) zu einer Aryl(hydrido)metall-Verbindung reagiert<sup>[1b]</sup>. Später fanden *Green* et al., daß sich das bei der Thermolyse oder Photolyse von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$  entstehende  $\text{W}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  ähnlich verhält und in Gegenwart von Arenen Verbindungen des Typs  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH(R)}$  bildet<sup>[1c]</sup>. Kürzlich wurde nachgewiesen, daß auch gesättigte, unsubstituierte Kohlenwasserstoffe (Cyclohexan, Neopentan) zu einer oxidativen Addition an 16-Elektronen-Fragmente wie  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}(\text{PMe}_3)$ <sup>[2a]</sup> oder  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}(\text{CO})$ <sup>[2b]</sup>, die durch Photolyse von  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)$  bzw.  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}(\text{CO})_2$  entstehen, fähig sind.

Wir haben jetzt gefunden, daß auch die mit  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)$  strukturverwandten Komplexe  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{RuH}_2(\text{PiPr}_3)$  1<sup>[3a]</sup> und  $(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)$  5<sup>[3b]</sup> bei Photolyse in Arenen Aryl(hydrido)metall-Verbindungen bilden<sup>[4]</sup>. In Cyclohexan wird dagegen (für 1 als Edukt) nicht eine Reaktion mit dem Lösungsmittel, sondern eine intramolekulare oxidative Addition einer Methyl-C–H-Bindung des Triisopropylphosphanliganden an das Metall

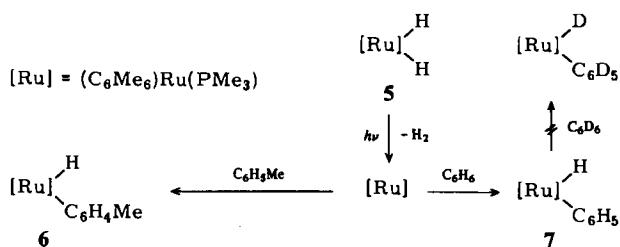
[\*] Prof. Dr. H. Werner, H. Kletzin  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Vorgetragen beim XII. Sheffield-Leeds International Symposium on Organometallic, Inorganic and Catalytic Chemistry am 28. 3. 1983 in Sheffield. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und der DEGUSSA AG, Hanau, unterstützt. Dr. G. Lange und Dr. D. Scheutzow danken wir für Massen- und 400MHz-NMR-Spektren.

beobachtet (Schema 1 und 2). Die Bestrahlungsdauer (Philips HPK 125 W) für die Bildung von **2** oder **3** beträgt 2 h, von **4** 3 h und von **6** oder **7** 5 h bei Raumtemperatur. Vermutlich entsteht bei der Photolyse von **1** bzw. **5** zunächst das entsprechende koordinativ ungesättigte Fragment  $(C_6R_6)Ru(PR_3)$  ( $[Ru]$ ), das sodann mit dem Aren oder (in  $C_6H_{12}$ ) mit einer C–H-Bindung des Phosphans reagiert. Das Solvens ist an der Bildung von **4** nicht beteiligt, da der Komplex (mit Ru–H-Bindung) auch in  $C_6D_{12}$  entsteht.



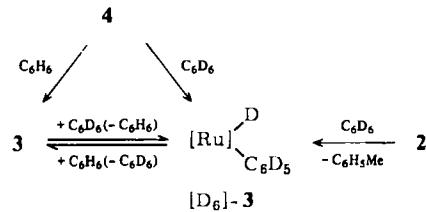
Schema 1.



Schema 2.

Der Metallaheterocyclus **4** reagiert mit Benzol bei Raumtemperatur in ca. 5 min zum Hydrido(phenyl)-Komplex **3**, mit  $C_6D_6$  analog zu  $[D_6]-3$ . Dabei wird vermutlich wiederum als Zwischenstufe das 16-Elektronen-Fragment  $(C_6H_6)Ru(PiPr_3)$  ( $[Ru]$ ) gebildet. **3** und  $[D_6]-3$  sind bei Raumtemperatur ineinander umwandelbar. Diese Reaktionen verlaufen wesentlich langsamer als die von **4** mit  $C_6H_6$  bzw.  $C_6D_6$ ; vollständige Umsetzung wird erst nach ca. 24 h erreicht. Bei der Umwandlung von **3** in  $[D_6]-3$  und umgekehrt könnte eine  $Ru(\eta^2-C_6H_6)$ - bzw.  $Ru(\eta^2-C_6D_6)$ -Zwischenstufe entstehen, wie sie kürzlich bei ähnlichen Rhodiumverbindungen als wahrscheinlich angenommen worden ist<sup>[5a]</sup>. Der Hydrido(toluyl)-Komplex **2** reagiert mit  $C_6D_6$  bei 40°C in 6 h zu  $[D_6]-3$ ; die Identität von **2** ist durch unab-

hängige Synthese aus  $(C_6H_6)Ru(C_6H_4Me)(PiPr_3)Br$  und  $NaBH_4$  in Ethanol gesichert.



Daß die bei den Reaktionen von **1** und **5** (Schema 1 und 2) postulierte Zwischenstufe  $[Ru]$  im Gegensatz zu  $(C_5Me_5)Ir(PMe_3)$ <sup>[2a]</sup> und  $(C_5Me_5)Ir(CO)$ <sup>[2b]</sup> unter den gewählten Bedingungen nicht mit Cyclohexan zu einem Cyclohexyl(hydrido)-Komplex reagiert, ist vermutlich weniger auf eine geringere Reaktivität von  $[Ru]$  gegenüber einer  $sp^3$ -C–H-Bindung als auf eine größere Labilität der  $RuH(R)$ -Gruppe in bezug auf reduktive Eliminierung zurückzuführen. 5d-Metalle (wie z. B. Iridium) bilden stabilere M–H- und M–C-Bindungen als 4d-Metalle (wie z. B. Ruthenium), was auch mit Befunden von Jones und Feher übereinstimmt<sup>[5b]</sup>. Wir nehmen an, daß neben der größeren Elektronenzahl des Metalls auch eine durch die Liganden verursachte höhere Ladungsdichte am Zentralatom eine Stabilisierung von M–H- und M–C-Bindungen bewirkt. Ein Hinweis hierfür ist, daß der Komplex **7** (mit dem im Vergleich zu  $C_6H_6$  besseren Donor  $C_6Me_6$ ) im Unterschied zu **3** mit  $C_6D_6$  selbst bei mehrstündigem Erwärmen auf 50°C nicht zu  $(C_6Me_6)RuD(C_6D_5)(PMe_3)$  reagiert.

Eingegangen am 13. Juli 1983 [Z 465]

- [1] a) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York 1980; b) J. Chatt, J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.* 1965, 843; c) M. L. H. Green, P. J. Knowles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 1677; M. L. H. Green, G. Gianiotti, *ibid.* 1972, 1114; M. Berry, K. Elmitt, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1950.  
 [2] a) A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 352; 105 (1983) 3929; b) J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *ibid.* 104 (1982) 3723.  
 [3] a) H. Werner, H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C 59; b) *ibid.* 228 (1982) 289.  
 [4] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. NMR in  $C_6D_6$  (4 in  $C_6D_{12}$ ) bei Raumtemperatur. 2: Gelbes Öl;  $^1H$ -NMR:  $\delta(C_6H_4) = 7.56$  (m), 6.78 (m),  $\delta(C_6H_6) = 5.00$  (m),  $\delta(C_6H_4CH_3) = 2.33$  (s),  $\delta(PCH_2CH_3) = 1.80$  (m),  $\delta(PCH_2H_3) = 1.00$  und 0.97 (dd,  $J_{PH} = 12.8$ ,  $J_{HH} = 6.8$  Hz),  $\delta(RuH) = -9.06$  (d,  $J_{PH} = 50.0$  Hz);  $^{31}P$ -NMR:  $\delta = 70.18$  (s). 3: Gelbes Öl;  $^1H$ -NMR:  $\delta(C_6H_4) = 7.81$  (m), 6.94 (m),  $\delta(C_6H_6) = 5.00$  (m),  $\delta(PCH_2CH_3) = 1.80$  (m),  $\delta(PCH_2H_3) = 1.00$  und 0.96 (dd,  $J_{PH} = 12.2$ ,  $J_{HH} = 6.4$  Hz),  $\delta(RuH) = -9.00$  (d,  $J_{PH} = 50.0$  Hz);  $^{31}P$ -NMR:  $\delta = 69.77$  (s). 4: Gelbes Öl (erhalten als 70:30-Gemisch zweier Diastereomere);  $^1H$ -NMR:  $\delta(C_6H_6) = 4.98$  (m),  $\delta(PCH_2CH_3) = 1.69$  (m),  $\delta(PCH_2H_3) = 1.15$  (m),  $\delta(RuH) = -8.16$  und -8.63 (dd,  $J_{PH} = 43.0$ ,  $J_{HH} = 3.2$  Hz), Signale von  $C^1H_2$ ,  $C^2H$  und  $C^2CH_3$  durch  $PiPr_3$ -Signale verdeckt;  $^{13}C$ -NMR (400 MHz, 10°C):  $\delta(C_6H_6) = 82.88$  (s), 82.64 (s),  $\delta(C^1) = -10.74$  (d,  $J_{PC} = 45.9$  Hz), -7.16 (d,  $J_{PC} = 42.3$  Hz),  $\delta(C^2) = 42.80$  (d,  $J_{PC} = 35.9$  Hz), 44.85 (d,  $J_{PC} = 32.6$  Hz). 6: Hellgelbe Kristalle, Zers. > 78°C;  $^1H$ -NMR:  $\delta(C_6H_4) = 6.95$  (m),  $\delta(C_6H_4CH_3) = 2.33$  (s),  $\delta(C_6Me_6) = 1.93$  (m),  $\delta(PMe_3) = 0.95$  (d,  $J_{PH} = 8.5$  Hz),  $\delta(RuH) = -10.80$  (d,  $J_{PH} = 58.0$  Hz);  $^{31}P$ -NMR:  $\delta = 6.41$  (s). 7: Hellgelbe Kristalle, Zers. > 52°C;  $^1H$ -NMR:  $\delta(C_6H_5) = 7.33$  (m),  $\delta(C_6Me_6) = 1.93$  (m),  $\delta(PMe_3) = 0.95$  (d,  $J_{PH} = 8.5$  Hz),  $\delta(RuH) = -10.80$  (d,  $J_{PH} = 58.0$  Hz);  $^{31}P$ -NMR:  $\delta = 6.58$  (s).  
 [5] a) W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4240; b) *Organometallics* 2 (1983) 562.