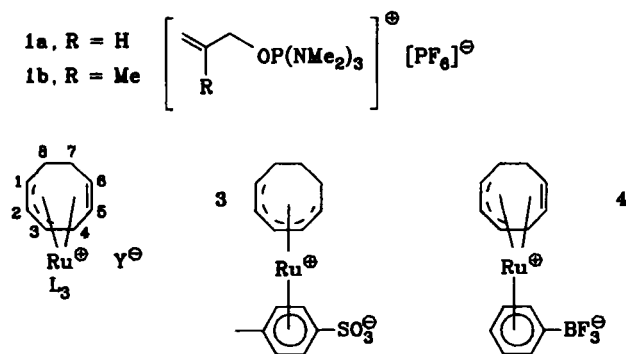


# Kationische Allylruthenium-Komplexe durch Allylgruppenaustausch\*\*

Von *Faouzi Bouachir, Bruno Chaudret, Denis Neibecker*  
und *Igor Tkatchenko\**

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Kationische Allylnickel-, -palladium- und -platin-Komplexe katalysieren die Oligomerisierung<sup>[1]</sup>, Telomerisierung<sup>[2]</sup> und Isomerisierung<sup>[3]</sup> ungesättigter Substrate. Darüber hinaus wurden kationische Allylmetall-Spezies auch als Zwischenstufen in diesen Prozessen diskutiert<sup>[3,4]</sup>. Um die Anwendungsbreite solcher Komplexe auszulegen, synthetisierten wir analoge Rutheniumkomplexe, wobei wir uns der für Nickel- und Palladiumkomplexe beschriebenen oxidativen Addition von Allyoxyphosphonium-Salzen 1 an nullwertige Metallzentren bedienten<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über eine neuartige Reaktion, die zu einem  $\eta^3$ -Allyl-austausch am Metallzentrum führt, sowie über vorläufige Ergebnisse zum chemischen Verhalten und katalytischen Aktivität kationischer Allylruthenium-Komplexe.



Die Umsetzung von 1a und 1b mit  $[\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})]^+$  führt überraschend zur quantitativen Freisetzung von Propen bzw. 2-Methylpropen; der kationische Komplex 2a entsteht dabei in 78% Ausbeute<sup>[6]</sup>. Analog wird 2b (88%) erhalten, wenn man von  $[\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$  ausgeht. Die Strukturen von 2a und 2b wurden anhand der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten (Tabelle 1) zugeordnet. Nach den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren weisen 2a und 2b keine Symmetrie auf; im Spektrum von 2a sind fünf <sup>13</sup>CH<sub>2</sub>- und elf <sup>13</sup>CH-Signale, in dem von 2b drei <sup>13</sup>CH<sub>2</sub>- und sechs <sup>13</sup>CH-Signale vorhanden. Das Spektrum von 2b unterscheidet sich stark von dem des Rutheniumkomplexes 3, der kürzlich von Bailey et al. bei der Umsetzung von  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6][p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3]_2$  mit 1,3-Cyclooctadien erhalten wurde<sup>[8]</sup>; es ähnelt jedoch dem des  $\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11}$ -Komplexes 4,

Tabelle 1. NMR-Daten der Komplexe 2a, 2b und 2e.

2a: <sup>1</sup> H-NMR (250 MHz, (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO): $\delta$ = 0.22 (m, 1 H), 1.80 (m, 1 H), 2.15 (m, 1 H), 2.50 (m, 4 H), 2.80 (m, 1 H), 3.25 (m, 1 H), 3.47 (m, 1 H), 5.02 (m, 1 H), 5.95 (m, 1 H), 6.21 (m, 2 H), 6.41 (m, 2 H), 6.45 (m, 2 H); <sup>13</sup> C-NMR (62.9 MHz, (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO): $\delta$ = 19.4 (C <sub>4</sub> ), 27.0 (–CH <sub>2</sub> –), 27.5 (–CH <sub>2</sub> –), 34.9 (C <sub>8</sub> ), 36.4 (C <sub>7</sub> ), 40.2 (C <sub>3</sub> ), 44.4 (C <sub>5</sub> ), 79.0 (C <sub>1</sub> ), 87.7 (C <sub>6</sub> ), 94.4 (C <sub>2</sub> ), 95.0 (–CH–), 96.0 (–CH–), 97.0 (–CH–), 99.3 (–CH–), 100.6 (–CH–).
2b: <sup>1</sup> H-NMR (250 MHz, (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO): $\delta$ = 1.75 (m, 1 H), 2.12 (m, 1 H), 2.48–2.60 (m, 2 H), 2.81 (m, 1 H), 3.17 (m, 1 H), 3.57 (m, 1 H), 4.22 (t, <i>J</i> (HH) = 7.3 Hz, 1 H), 4.51 (m, 1 H), 5.12 (dd, <i>J</i> (HH) = 6.9, 7.9 Hz, 1 H), 5.61 (m, 1 H), 6.47 (s, 6 H); <sup>13</sup> C-NMR (62.9 MHz, (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO): $\delta$ = 19.2 (C <sub>4</sub> ), 27.9 (C <sub>8</sub> ), 29 (C <sub>3</sub> ), 33.4 (C <sub>5</sub> ), 35.9 (C <sub>7</sub> ), 72.7 (C <sub>1</sub> ), 79.8 (C <sub>6</sub> ), 84.6 (C <sub>2</sub> ), 92.3 (Benzol).
2e: <sup>1</sup> H-NMR (250 MHz, (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO): $\delta$ = 1.10 (t, <i>J</i> (HH) = 7 Hz, 1 H), 1.82 (br. m, 1 H), 2.80 (br. m, 2 H), 3.00 (br. m, 1 H), 3.90 (br. m, 9 H), 4.40 (br. m, 9 H), 4.55 (br. m, 1 H), 4.80 (br. m, 1 H), 5.00 (br. m, 1 H), 5.45 (br. m, 1 H), 5.80 (br. m, 1 H), 7.45 (m, 1 H).

der von Singleton et al. auch durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert wurde<sup>[9]</sup>. Die NMR-Daten passen auch zu denen des analogen Tricarbonylkomplexes 2c<sup>[10]</sup>. Für ein Gleichgewicht  $[(\eta^3\text{-allyl})\text{Ru}]^+ \rightleftharpoons [(\eta^4\text{-dien})\text{RuH}]^+$ , wie es kürzlich nachgewiesen wurde<sup>[11]</sup>, gibt es in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 2a und 2b keinen Hinweis. 2a reagiert mit CO und P(OMe)<sub>3</sub> zu 2d bzw. 2e. Die Komplexe 2a und 2b können als „maskierte Hydride“ angesehen werden, wie die Bildung von



bei ihrer Umsetzung mit zwei Äquivalenten Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) in Acetonitril zeigt<sup>[12]</sup>; bei diesen Reaktionen werden zwei Äquivalente 1,3,5-Cyclooctatrien (1,3,5-cot) bzw. je ein Äquivalent 1,3,5-cot und Benzol frei (gaschromatographisch bestimmt).

Der Komplex 2a ist ein Präkatalysator für die Dimerisierung von Ethylen (Wechselzahl: 160; 1-Buten: *cis*-2-Buten: *trans*-2-Buten = 18:30:51), die ringöffnende Polymerisation von Norbornen zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Polynorbornen (Wechselzahl in siedendem Ethanol: 480, in Dichlormethan bei Raumtemperatur: 350) und die Polymerisation von Butadien zu vorwiegend *trans*-1,4-Polybutadien (Wechselzahl: 150). 2a eignet sich auch als Präkatalysator für die Isomerisierung und Hydrierung von Alkenen. Die Isomerisierung geschieht in Gegenwart von Wasserstoff, und sie ist schneller als die Hydrierung: Aus 1-Hexen entstehen in 3 h bei einem H<sub>2</sub>-Druck von 1 bar 1% Hexan und 10% 2-Hexene (Wechselzahl: 40) oder in 20 h bei 20 bar H<sub>2</sub> 29.5% Hexan und 70.5% 2-Hexene (Wechselzahl: 870). Gemische aus 2a und dppe oder 2a und 5 katalysieren weder Isomerisierung noch Hydrierung.

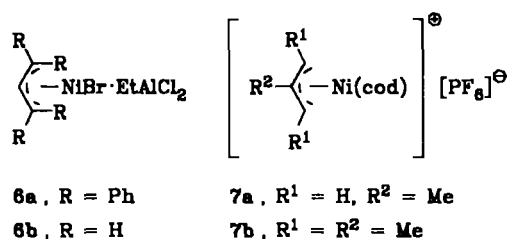
Welcher Mechanismus liegt der Bildung von 2a und 2b zugrunde? Obwohl beide Komplexe auch durch Hydridabstraktion in Allylposition mit  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{PF}_6]^-$  erzeugt werden können, ist aufgrund der Reaktion von 1 mit Ni<sup>0</sup>- und Pd<sup>0</sup>-Spezies<sup>[5]</sup> hier ein anderer Mechanismus zu erwarten: Auf die oxidative Addition von 1 an einen primär gebildeten 16e-Komplex folgt die Aktivierung eines allylischen H-Atoms des koordinierten 1,5-Cyclooctadiens durch das elektrophile Rutheniumzentrum; das entstehende Hydridoruthenium(IV)-Kation<sup>[12]</sup> reagiert unter reduktiver Eliminierung des Hydrido- und Allylliganden<sup>[13,14]</sup> – Abspaltung von Propen bzw. 2-Methylpropen – zu 2a bzw. 2b. Der entscheidende Schritt der Reaktionsfolge ist der Allylgruppeneustausch gemäß Reaktion (a):



[\*] Dr. F. Bouachir, Dr. B. Chaudret  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS,  
associé à l'Université Paul Sabatier  
205 route de Narbonne, F-31400 Toulouse (Frankreich)  
Dr. D. Neibecker, Dr. I. Tkatchenko  
Institut de Recherches sur la Catalyse CNRS  
2 avenue A. Einstein, F-69626 Villeurbanne (Frankreich)

[\*\*] Kationische Allylmetall-Komplexe, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom CNRS unterstützt. – 10. Mitteilung: [1f].

Bei Rutheniumkomplexen gibt es für eine derartige Isomerisierung kaum Präzedenzfälle<sup>[15]</sup>. Dieses Reaktionsverhalten könnte jedoch für kationische Allylmetall-Komplexe typisch sein; z. B. könnten die Umwandlungen von 6 und 7, über die *Bogdanović*<sup>[1b]</sup> bzw. *Pardy* und *Tkatchenko*<sup>[1c]</sup> berichteten, auf ähnliche Weise erklärt werden.



Eingegangen am 11. November 1984,  
in veränderter Fassung am 25. Januar 1985 [Z 1068]

- [1] a) P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2. Academic Press, New York 1975; b) B. Bogdanović, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 105; c) R. B. A. Pardy, I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 49; d) K. Sperling, Dissertation, Universität Bochum 1983; e) P. Grenouillet, D. Neibecker, I. Tkatchenko, *Organometallics* 3 (1984) 1130; f) D. Neibecker, M. Touma, I. Tkatchenko, *Synthesis* 1984, 1023.
- [2] P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier, I. Tkatchenko, *Angew. Chem.* 94 (1982) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 767.
- [3] H. Kurosawa, N. Asada, *Organometallics* 2 (1983) 251.
- [4] A. Sen, T. W. Lai, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4035.
- [5] P. Grenouillet, D. Neibecker, I. Tkatchenko, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3189, zit. Lit.
- [6] Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [7] Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal bei δ = 29 überlappt mit den Signalen des Solvens Aceton.
- [8] O. Bailey, M. Stebler, U. Beck, A. Ludi, *Proc. 2nd Int. Conf. Chem. Platinum Group Metals*, Edinburgh, 1.-6. Juli 1984, Abstract D13.
- [9] T. V. Ashworth, M. J. Nolte, R. H. Reiman, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 937.
- [10] A. J. Deeming, S. S. Ullah, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2093.
- [11] T. V. Ashworth, A. A. Chalmers, E. Meintjies, H. E. Oosthuizen, E. Singleton, *Organometallics* 3 (1984) 1485.
- [12] T. W. Ashworth, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 705.
- [13] E. O. Sherman, Jr., P. R. Schreiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 223.
- [14] B. Chaudret, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1739.
- [15] E. O. Sherman, M. Olson, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) C 13.

### Katalytische Umwandlung von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen an Alkalimetall/Aluminiumoxid-Kontakten

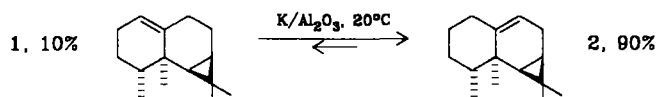
Von Roland Rienäcker\* und Jürgen Graefe  
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus der Vielzahl der zur basekatalysierten Olefinisomerisierung verwendeten Medien<sup>[1]</sup> heben sich nach unseren Untersuchungen Alkalimetall/Aluminiumoxid-Katalysatoren insbesondere dadurch hervor, daß sie neue, selektive Umwandlungen cyclischer Sesquiterpenkohlenwasserstoffe bewirken können. In Abhängigkeit von der Struktur des Substrats, der Art des Katalysators und den Reaktionsbedingungen können dabei Verschiebungen von C=C-Bindungen, Dehydrierungen und Gerüstumlagerungen statt-

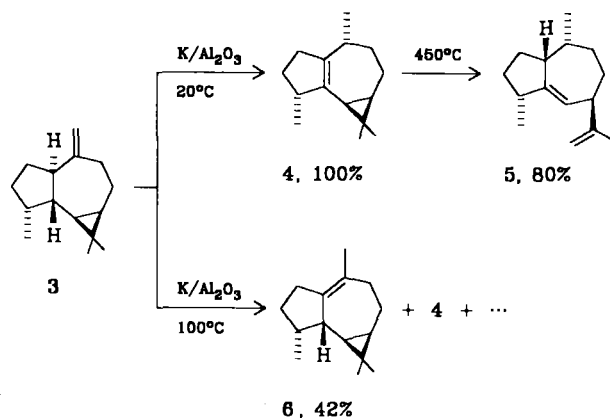
finden. In einigen Fällen bilden sich bisher unbekannte Verbindungen.

Aus der Vielzahl der von uns untersuchten Sesquiterpenkohlenwasserstoffe sollen hier am Beispiel von (+)-Calaren 1, (+)-Aromadendren 3, (+)-δ-Cadinen 7 und (+)-Longifolen 11 Möglichkeiten derartiger katalytischer Umwandlungen aufgezeigt werden.

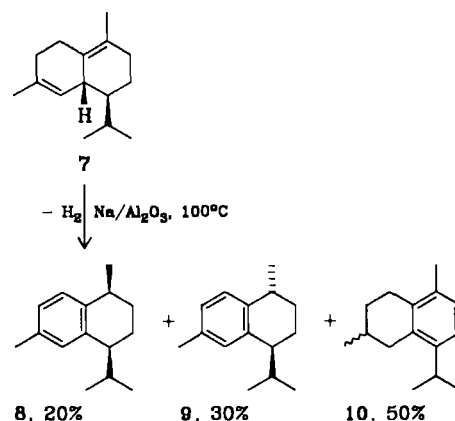
So unterliegt 1 in Gegenwart von K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bereits bei 20°C einer weitgehenden Isomerisierung zu (-)-Aristolen 2, das damit erstmals auf einfache Weise zugänglich ist.



Aus 3 erhält man mit K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Raumtemperatur quantitativ den bislang nicht beschriebenen Kohlenwasserstoff (-)-4, der thermisch in (+)-γ-Gurjunen 5 umgewandelt werden kann<sup>[5]</sup>. Führt man die Isomerisierung von 3 mit K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 100°C aus, erhält man neben 4 und anderen Isomeren 42% (+)-Leden 6.



Bei der Behandlung von 7 mit Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schließt sich der Isomerisierung eine Dehydrierung unter Bildung von (+)-cis-Calamenen 8, (-)-trans-Calamenen 9 und dem Kohlenwasserstoff (+)-10 an.



Erhitzt man 11 mit Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, stellt sich unterhalb von 140°C ein Gleichgewicht mit (+)-Longicyclen 12 ein. Bei höheren Temperaturen findet dann eine Gerüstumlagerung zu (-)-Isolongifolen 13<sup>[2]</sup>, (-)-Alloisolongifolen 14<sup>[3,4]</sup> und anderen Kohlenwasserstoffen statt. So erhält man z. B. bei 180°C aus 11 ein Gemisch, das 62% 13 und 28% 14 enthält.

[\*] Dr. R. Rienäcker, Dr. J. Graefe [†]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Postfach 01 1325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[†] Neue Adresse: Schering AG, Postfach 15 40, D-4709 Bergkamen