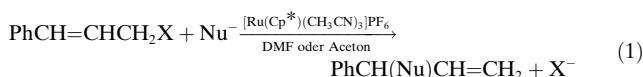


Homogene Katalyse

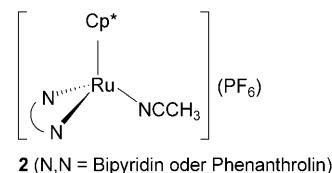
Rutheniumkatalysierte allylische Alkylierung – carbonathaltige Katalysatoren und Zwischenstufen**

René Hermatschweiler, Ignacio Fernández,
Frank Breher, Paul S. Pregosin,* Luis F. Veiros und
Maria José Calhorda

Übergangsmetallkatalysierte allylische Alkylierungen, die im Allgemeinen mit späten Übergangsmetallen^[1–3] durchgeführt werden und die gewünschten Produkte in hoher Ausbeute ergeben, sind Gegenstand aktueller Untersuchungen. Im Unterschied zu Pd^{II}-katalysierten allylischen Alkylierungen,^[1] die oft das lineare (weniger substituierte) Produkt ergeben, erhält man bei Ruthenium-katalysierten Reaktionen hauptsächlich verzweigte Produkte. Folglich greift das Nucleophil bevorzugt am höher substituierten Kohlenstoffatom an,^[4] das sich in Nachbarstellung zur Phenylgruppe befindet [Gl. (1); Cp* = C₅Me₅, X = Halogenid oder Carbonat].



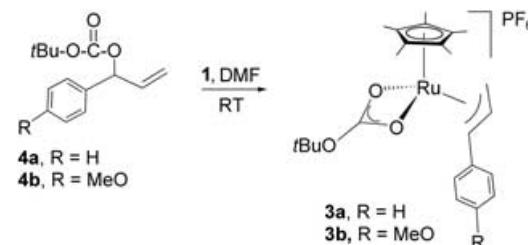
Trost et al.^[4] konnten nachweisen, dass der kationische Trisnitril-Komplex [Ru(Cp*)(CH₃CN)₃](PF₆) (**1**) ein hervorragender Katalysator für die in Gleichung (1) dargestellte Reaktion ist, wobei Carbonate die bevorzugten Abgangsgruppen X in Bezug auf die beobachtete Regioselektivität sind.^[4] Bruneau et al.^[5] berichteten kürzlich, dass die Bipyridinderivate **2** ebenfalls effiziente Katalysatoren sind. Ge-



meinhin wird angenommen, dass die allylischen Alkylierungen über oxidative Additionsmechanismen verlaufen, wobei die Rolle des Anions (Chlorid oder Carbonat) nicht eindeutig geklärt ist.^[4,6,7]

Basierend auf Kristallstrukturen und NMR-Daten zusammen mit DFT-Rechnungen haben wir kürzlich berichtet,^[8] dass die vergleichsweise hohe Regioselektivität des verzweigten Isomers gegenüber dem linearen Isomer (für X = Cl) elektronische Ursachen hat. Anknüpfend an diese Studie zeigen wir hier, dass 1) das Carbonat-Ion in der Koordinationssphäre von Ruthenium verbleiben kann und 2) die katalytischen Eigenschaften des isolierten und gut charakterisierten Ru^{IV}-Allyl-Carbonat-Komplexes besser sind als die von **1**.

Die Reaktion der verzweigten *tert*-Butylcarbonate **4a** und **4b** (Schema 1) mit **1** in Dimethylformamid bei Raumtemperatur ergibt die kationischen Ru^{IV}-Komplexe **3a** bzw. **3b** in guten Ausbeuten.^[9]



Schema 1. Synthese der Carbonat-Komplexe **3a** (R = H) und **3b** (R = OMe).

Eine Röntgenstrukturanalyse^[10] von **3b** (Abbildung 1) bestätigt die Bildung eines koordinativ gesättigten Ru-Komplexes mit verzerrter Klavierstuhl-Anordnung der Liganden. Erwartungsgemäß koordiniert der zweizähnige *tert*-Butylcarbonat-Ligand mit beiden Sauerstoffatomen an das Ru-Zentrum. Der Allyl-Ligand liegt in *endo*-Konfiguration vor, wobei der Phenylsubstituent vom sperrigen Cp*-Liganden weg orientiert ist, sodass sterische Wechselwirkungen minimiert werden. Die oxidative Addition ergibt folglich den monokationischen Carbonat-Komplex und nicht etwa den dikationischen Bisacetonitril-Komplex.

Ein Vergleich der charakteristischen chemischen Verschiebungen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum^[9] von isoliertem **3a** mit den entsprechenden Daten aus der In-situ-Messung mit stöchiometrischen Anteilen von **1** und dem verzweigten *tert*-Butylcarbonat ergab, dass **3a** sich sofort nach dem Mischen bildet. Folglich scheint die oxidative Addition nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Katalyse zu sein. Des Weiteren kann ausgeschlossen werden, dass der

[*] R. Hermatschweiler, Dr. I. Fernández, Dr. F. Breher,

Prof. Dr. P. S. Pregosin

Laboratorium für Anorganische Chemie

ETHZ, Hönggerberg

8093 Zürich (Schweiz)

Fax: (+41) 44-633-1071

E-mail: pregosin@inorg.chem.ethz.ch

Prof. Dr. L. F. Veiros

Centro de Química Estrutural

Complejo I

Instituto Superior Técnico

Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa (Portugal)

Prof. M. J. Calhorda

Departamento de Química e Bioquímica

Faculdade de Ciências

Universidade de Lisboa

1749-016 Lisboa (Portugal)

[**] P.S.P. dankt dem Schweizerischen Nationalfonds, dem Bundesamt für Bildung und Wissenschaft und der ETH Zürich für die finanzielle Unterstützung. I.F. dankt der Junta de Andalucía für einen Forschungsvertrag. Wir danken Johnson Matthey für das Überlassen von Edelmetallproben sowie der COST Arbeitsgruppe D24/0014/02.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Details zu den DFT-Rechnungen und Atomkoordinaten der optimierten Strukturen) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

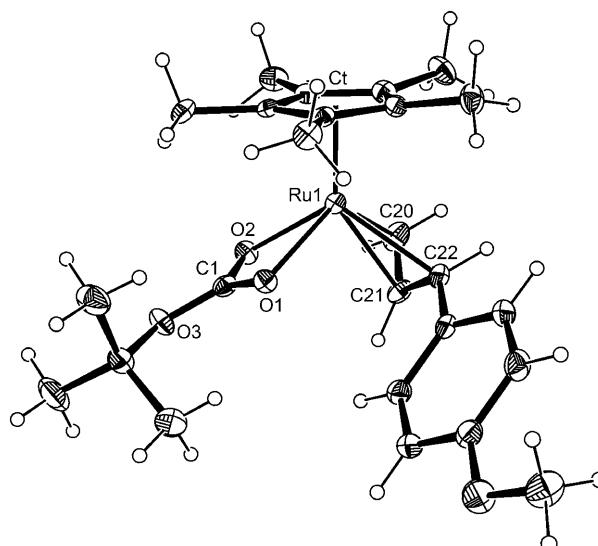


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3b** im Kristall; thermische Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das PF_6^- -Ion wurde zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ru1-O1 214.8(3), Ru1-O2 211.6(3), Ru1-C20 216.2(5), Ru1-C21 213.7(5), Ru1-C22 230.3(5), Ru1-Ct 183.8(5), C1-O1 126.0(6), C1-O2 127.1(6), C1-O3 131.1(6); O1-C1-O2 117.9(4), O1-C1-O3 125.9(5), O2-C1-O3 116.2(4), C20-C21-C22 116.5(5); $\phi = 32.4^\circ$; Ct = Schwerpunkt des Cp^* -Liganden; ϕ ist der Schnittwinkel der Ebenen, die durch (Ru1, O1, C1, O2) und die Atome des Fünfrings Cp^* aufgespannt werden.

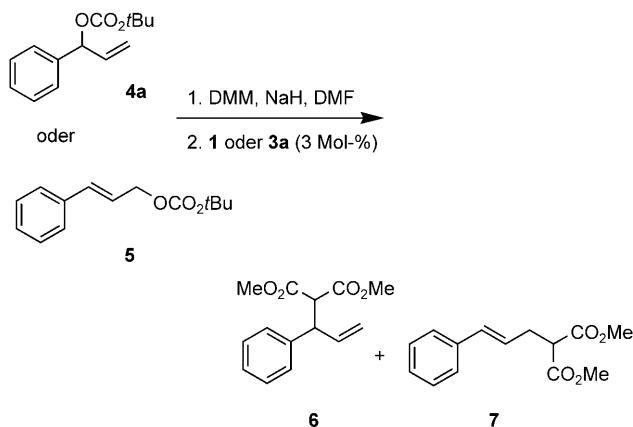
isolierte Carbonat-Komplex lediglich im Zuge von Aufarbeitungsprozeduren gebildet wurde.

Komplex **3a** ist reaktiv gegenüber Nucleophilen. Eine äquimolare Reaktion von **3a** mit deprotoniertem Malonsäuredimethylester (DMM) in DMF führt zu einer Mischung von verzweigten und linearen organischen Produkten [Gl. (2)].



3a wirkt als effizienter Katalysator in allylischen Alkylierungen mit Malonsäuredimethylester (Schema 2, Tabelle 1). Die Reaktion von **4a** verlief in Gegenwart von **3a** als Katalysator etwa 25-mal schneller als mit dem Trisnitril-Komplex **1**. Bei der Umsetzung des linearen Substrats **5** war **3a** hingegen nur um einen Faktor 2 aktiver als **1**. Wir nehmen an, dass die unterschiedliche Reaktivität von **4a** und **5** mit der unterschiedlichen Stabilität der η^6 -Arenkomplexe zusammenhängt, die von diesen Substraten unter den Reaktionsbedingungen gebildet werden.^[11]

Bemerkenswerterweise sind die Reaktionen innerhalb weniger Minuten abgeschlossen; zum Vergleich berichteten Bruneau et al. über Reaktionszeiten von 16 h mit dem Komplex **2**. Die Ergebnisse zeigen nicht nur, dass **3a** eine relevante Struktur in Bezug auf die Katalyse ist, sondern auch, dass die Anwesenheit der Nitril-Liganden in der Lösung (bei Verwendung von **1**) die Katalyse verlangsamt. Der



Schema 2. Alkylierung von verzweigten und linearen Carbonaten durch Malonsäuredimethylester/NaH mit **1** oder **3a** als Katalysator (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Ausbeuten und Regioselektivitäten der Alkylierung von **4a** und **5** mit Malonsäuredimethylester (siehe Schema 2).

Kat.	Substrat	t [min]	Ausb. [%]	6/7 ^[a]
1	5	40	98	90:10
3a	5	20	96	90:10
1	4a	25	98	90:10
3a	4a	1	97	90:10

[a] Das Verhältnis **6/7** (verzweigt/linear) wurde mit ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Grund ist vermutlich, dass diese Liganden mit dem Olefin um eine Koordinationsstelle am Ruthenium konkurrieren.

Es wurden DFT-Rechnungen^[12] an Modellkomplexen durchgeführt, in denen der Cp^* -Ligand durch Cp (C_5H_5) und der *tert*-Butyl-Substituent durch eine Methylgruppe ersetzt waren. Die berechneten Strukturen des von **3a** (bzw. **3b**) abgeleiteten Isomers **3'** und der beiden η^6 -Arenkomplexe **8** (abgeleitet vom linearen **5**) und **9** (abgeleitet vom verzweigten **4a**) sind in Abbildung 2 dargestellt. Die berechnete Geometrie des Carbonatkomplexes **3'** ist im Einklang mit der durch Röntgenbeugung nachgewiesenen Struktur von **3b** (Abbildung 1) mit maximalen und durchschnittlichen absoluten Abweichung von 0.15 bzw. 0.07 Å für die Bindungslängen in der unmittelbaren Koordinationssphäre des Metallatoms.

Die Koordination des Allyl-Liganden in **3'** ist verzerrt und ähnelt der Koordination in $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\eta^3\text{-PhCHCHCH}_2)]^+$.^[8] Die Bindung vom Metallzentrum zum Allylkohlenstoffatom C22 in Nachbarschaft zur Phenylgruppe ist um 0.26 Å länger als die Bindung zum Methylenallylkohlenstoffatom C20. Dies ist im Einklang mit einer schwächeren Bindung und einer weniger effizienten Rückbindung vom Metallzentrum zum Kohlenstoffatom C22, was auch durch die Wiberg-Bindungsindizes (Abbildung 2) und die NPA-Ladungen^[12] (−0.32 für C20 und −0.08 für C22) bestätigt wird. Sowohl die berechneten Ladungen an den allylischen Kohlenstoffatomen als auch die Eigenschaften des LUMO von **3'** (höherer Anteil an C22 als an C20; Abbildung 3) stimmen mit dem experimentellen Befund überein,

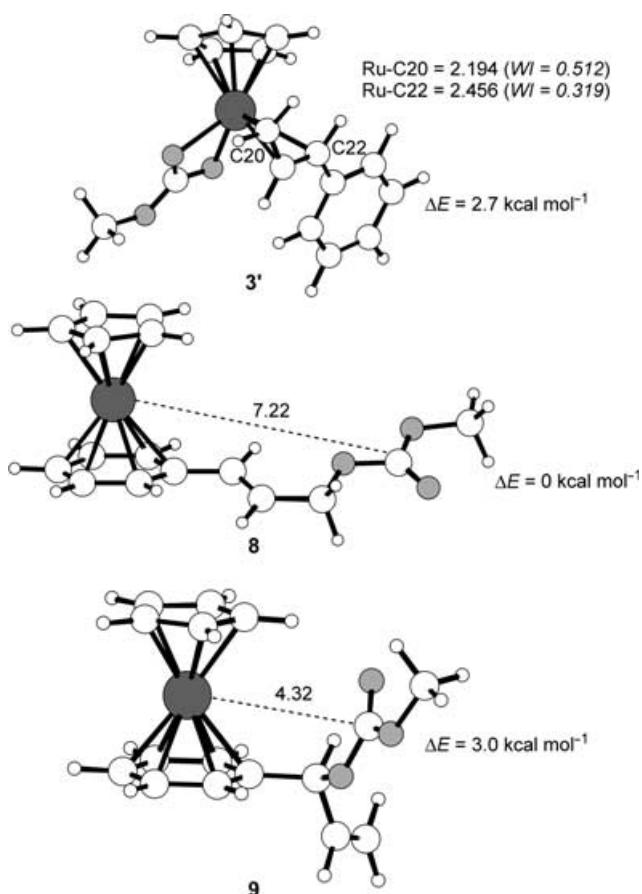


Abbildung 2. Optimierte Geometrien (B3LYP) des Allyl-Carbonat-Komplexes (**3'**) und der η^6 -Arenkomplexe **8** (linear) und **9** (verzweigt); Ru- und O-Atome sind in Grau dargestellt. Abstände in Å, Wiberg-Bindungsindizes kursiv; angegeben sind relative Energien.

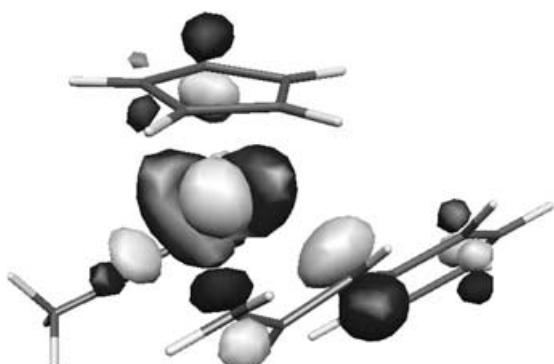


Abbildung 3. LUMO von **3'**; zu erkennen ist der hohe Anteil am Kohlenstoffatom C22 des Allyl-Liganden.

dass der nucleophile Angriff bevorzugt am Kohlenstoffatom C22 stattfindet.

Den Rechnungen zufolge ist der η^6 -Arenkomplex **8** des linearen Carbonats um 3.0 kcal mol⁻¹ stabiler als der analoge Komplex **9** des verzweigten Carbonats, was die beobachteten Reaktivitätsunterschiede von **4a** und **5** bestätigt. Die geometrischen Eigenschaften der Carbonate könnten im Verlauf der

Reaktion eine Rolle spielen. So ist im Unterschied zur linearen Anordnung in **8** die Carbonatgruppe des verzweigten Isomers **9** räumlich in Richtung des Metallatoms orientiert. In Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Reaktivitäten sollte daher die Bildung des Allyl-Carbonat-Komplexes **3'** wesentlich leichter erfolgen. Dazu passt, dass ein η^6 -Arenkomplex des verzweigten Carbonats experimentell nicht nachgewiesen werden konnte.^[11]

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass durch Koordination eines Carbonat-Ions an ein Rutheniumzentrum eine bis dahin unbekannte Reaktionszwischenstufe in der Katalysesequenz der allylischen Alkylierung entsteht. Der Carbonat-Komplex dient in isolierter Form zudem als Katalysator und ist um einiges effizienter als ein zuvor beschriebener Nitril-Komplex, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass keine störenden Liganden in die Lösung freigesetzt werden.

Eingegangen am 16. März 2005
Online veröffentlicht am 16. Juni 2005

Stichwörter: Allylische Alkylierungen · Carbonat-Komplexe · Dichtefunktionalrechnungen · Kristallstrukturen · Ruthenium

- [1] B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921; B. M. Trost, D. L. van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395; H. Tye, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 275–298; L. F. Tietze, H. Ila, P. Bell, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3453; O. Reiser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 547.
- [2] B. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104; B. M. Trost, N. G. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14320.
- [3] D. A. Evans, J. D. Nelson, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1725; D. A. Evans, J. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5581.
- [4] B. M. Trost, P. L. Fraisse, Z. T. Ball, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1059; B. M. Trost, C. M. Older, *Organometallics* **2002**, *21*, 2544; S. W. Zhang, T. Mitsudo, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 197.
- [5] M. D. Mbaye, B. Demerseman, J. L. Renaud, L. Toupet, C. Bruneau, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5066.
- [6] T. Kondo, H. Ono, N. Satake, T. Mitsudo, Y. Watanabe, *Organometallics* **1995**, *14*, 1945; H. Kondo, Y. Yamaguchi, H. Nagashima, *Chem. Commun.* **2000**, 1075.
- [7] K. Onitsuka, Y. Ajioka, Y. Matsushima, S. Takahashi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3274; Y. Matsushima, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3763.
- [8] R. Hermatschweiler, I. Fernández, P. S. Pregosin, E. J. Watson, A. Albinati, S. Rizzato, L. F. Veiro, M. J. Calhorda, *Organometallics* **2005**, *24*, 1809–1812.
- [9] Synthese von **3a**: Eine Lösung von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (**1**) (64 mg, 0.128 mmol) und **4a** (30 mg, 0.128 mmol) in 3 mL DMF wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung wurde durch Zugabe von Diethylether ein orangebraunes Pulver ausgefällt, das mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 74 mg (94%). ¹H-NMR (500 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$, 298 K): δ = 1.53 (9 H), 1.72 (15 H), 3.52 (1 H, J = 10 Hz), 4.66 (1 H, J = 6.5 Hz), 5.11 (1 H, J = 11.0 Hz), 6.36 (1 H, J = 11.0, 10.0, 6.5 Hz), 7.42 (2 H, J = 7.7, 7.3 Hz), 7.62 (1 H, J = 7.7 Hz), 7.74 ppm (2 H, J = 7.3 Hz); ¹³C-NMR (126 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$, 298 K): δ = 8.8 (CH_3), 28.2 (CH_3), 65.8 ($\text{H}_2\text{C}_{\text{allyl}}$), 85.9 (C), 90.2 (HC_{allyl}), 99.9 (HC_{allyl}), 107.2 (C), 129.2 (HCAr), 130.5 (HCAr), 130.8 (HCAr), 135.2 (C_{ipso}), 164.4 ppm (CO_3). Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{F}_6\text{PRu}$: C 46.83, H 5.40; gef. C 46.15, H 5.25. ESI:

471.2 [M^+], 427.2 [M^+-CO_2], 371.2, 353.2 [$M^+-C_5H_9O_3$, $M^+-C_9H_9$]. Synthese von **3b**: Eine Lösung von **1** (55 mg, 0.110 mmol) und **4b** (29 mg, 0.110 mmol) in 3 mL DMF wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung wurde durch Zugabe von Diethylether ein orangefarbenes Pulver ausgefällt, das mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 67 mg (95%). 1H -NMR (500 MHz, $[D_7]DMF$, 298 K): δ = 1.53 (9H), 1.70 (15H), 3.50 (1H, J = 9.6 Hz), 4.61 (1H, J = 6.4 Hz), 5.21 (1H, J = 11.1 Hz), 6.20 (1H, J = 11.1, 9.6, 6.4 Hz), 7.00 (2H, J = 8.6 Hz), 7.71 ppm (2H, J = 8.6 Hz); ^{13}C -NMR (126 MHz, $[D_7]DMF$, 298 K): δ = 8.8 (CH_3), 28.3 (CH_3), 55.7 (OCH_3), 65.3 (H_2C_{allyl}), 85.7 (C), 93.2 (HC_{allyl}), 98.6 (HC_{allyl}), 106.3 (C), 114.8 (HCAr), 127.1 (C_{ipso}), 132.8 (HCAr), 162.0 (C_{ipso}), 164.3 ppm (CO_3). Elementaranalyse (%) ber. für $C_{25}H_{35}O_4F_6PRu$: C 46.51, H 5.46; gef.: C 46.31, H 5.40. ESI: 501.1 [M^+], 457.2 [M^+-CO_2], 401.1, 383.1 [$M^+-C_5H_9O_3$], 353.3 [$M^+-C_{10}H_{11}O$]. Katalyse: Eine Lösung von Malonsäuredimethylester (76 μ L, 0.65 mmol) und NaH (26 mg, 0.64 mmol, 60-proz. Dispersion in Mineralöl) in 1.5 mL DMF wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit dem Carbonat **4a** oder **5** (0.21 mmol) und dem Katalysator **1** oder **3a** (0.02 mmol, 3 Mol-%) versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur gerührt (Reaktionszeiten siehe Tabelle 1) und dann mit ca. 10 mL Diethylether und Wasser verdünnt. Nach drei Extraktionen mit Diethylether wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und Sole gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt über Kieselgel chromatographiert (Hexan/Essigsäureethylester 6:1). Das Verhältnis von verzweigtem zu linearem Produkt wurde mit 1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

- [10] Kristallstruktur von **3b**: Orangefarbene Einkristalle wurden aus einer mit Pentan überschichteten CH_2Cl_2 -Lösung erhalten; $C_{25}H_{35}F_6O_4PRu$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, a = 11.030(1), b = 21.378(2), c = 23.626(2) Å, V = 5570.9(7) Å 3 ; Z = 8, $\rho_{ber.}$ = 1.539 Mg m $^{-3}$; Kristallabmessungen 0.58 \times 0.23 \times 0.13 mm; Diffraktometer Bruker SMART Apex, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, 200 K, $2\theta_{max}$ = 49.42°; 41 497 gemessene Reflexe, davon 4749 unabhängige (R_{int} = 0.0451); Direkte Methoden, empirische Absorptionskorrektur SADABS (Ver. 2.03), Vollmatrix-Least-Squares (gegen F^2) mit SHELLXTL (Ver. 6.12) und SHELLXL-97, 343 Parameter, $R1$ = 0.0596, $wR2$ (alle Daten) = 0.1231; max./min. Restelektronendichte 0.877/−1.067 e Å $^{-3}$. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit einem idealisierten Reitermodell verfeinert. CCDC-265478 (**3b**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [11] Ausgehend vom Substrat **5** kann man mehrere 18-Elektronen- η^6 -Aren-Ru^{II}-Komplexe des Typs $[Ru(Cp^*)(\eta^6-RC_6H_4CH=CH_2OCO_2Bu)](PF_6)$ (mit R = *para*-Substituent) isolieren. Diese Art von Aren-Komplexen ist gut bekannt, siehe *Organometallics* (Hrsg.: C. Elschenbroich, A. Salzer), 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1992, S. 356–357. Bei der analogen Reaktion des verzweigten Carbonats **4** ist die oxidative Addition zu schnell, um den η^6 -Arenkomplex zu isolieren.
- [12] DFT-Rechnungen wurden mit Gaussian98 unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktionalen durchgeführt. Der Basissatz der Geometrieoptimierung (VDZP) enthielt den Standard LanL2DZ, erweitert mit einer Polarisationsfunktion für Ru und 4-31G(d) für die anderen Atome. Die Energien der optimierten Komplexe wurden mit der gleichen Funktion und einem VTZP-Basissatz berechnet; SSD mit einer Polarisationsfunktion für Ru und 6-311G(d,p) für die übrigen Elemente. Die Atomladungen und Wiberg-Bindungsindizes resultierten aus einer natürlichen Populationsanalyse (NPA).