Allylierungen

DOI: 10.1002/ange.200600447

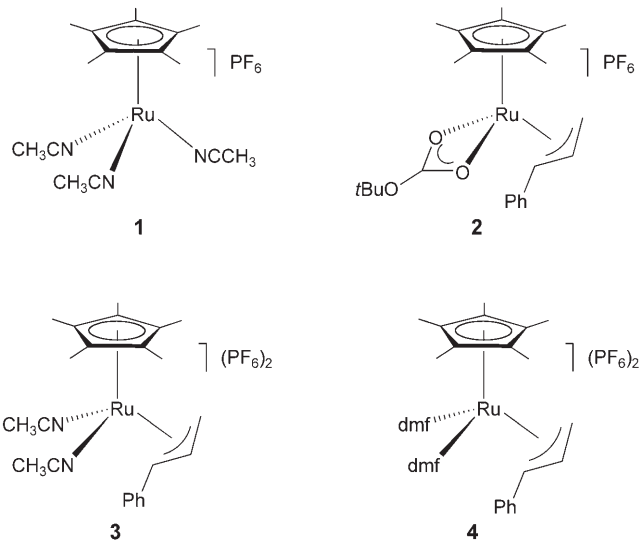
Ruthenium-katalysierte Friedel-Crafts-Allylierungen mithilfe dikationischer Ru^{IV}-Katalysatoren**

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

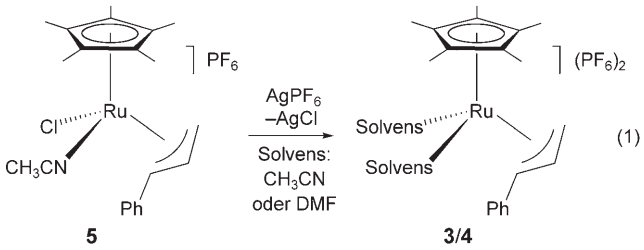
Der Anwendungsbereich von Ruthenium-Katalysatoren in der organischen Synthese ist sehr vielfältig und umfasst beispielsweise die Hydroaminierung,[1] Isomerisierung,[2–4] kinetische Racematspaltung,[5] Hydrierung,[6] Metathese,[7] eine Reihe von C-C-Mehrfachbindungsbildungen[8] sowie allylische Alkylierung.[9,10]

In der Literatur findet man verschiedene Ru-Cp*-Katalysatoren ($Cp^* = C_5Me_5$), die für Allylierungen verwendet werden. Ausgewählte Beispiele dafür sind der Tris(acetonitril)-Komplex $[Ru(Cp^*)(CH_3CN)_3]PF_6$ (**1**) von Trost et al.,[9] Komplexverbindungen mit zweizähnigen Stickstoff-Liganden[10] sowie der von uns kürzlich publizierte Ruthenium(IV)-Carbonat-Komplex **2**.[11] Dieser[11b] bietet bei der allylischen Alkylierung von Phenylallyl-*tert*-butylcarbonat mit Natriumdimethylmalonat eine interessante Alternative zu **1** und kann zudem bei allylischen Aminierungen[12a] und Phenolierungen[12b] eingesetzt werden.

Zersetzt sich der Carbonat-Ligand in **2** zu CO_2 und *tert*-Butylalkoholat, wären als Produkt dieser Reaktion dikationische Lösungsmittelkomplexe von Ruthenium(IV), z. B. **3** und **4**, denkbar. Für eine eingehende Untersuchung der katalytisch aktiven Spezies synthetisierten wir diese dikationischen Komplexe und zeigen hier, dass **3**, im Unterschied zu **2**, ein neuartiger Katalysator für Friedel-Crafts-Allylierungen ist und unerwartete C-C-Kupplungen katalysiert. Die Reaktion ist vergleichbar mit der Friedel-Crafts-Alkylierung, und verschiedene Arene können unter relativ milden Bedingungen selektiv allyliert werden. Bemerkenswerterweise kann dabei auf die Verwendung von Lewis-sauren Hauptgruppenelementverbindungen oder anderen Zusatzstoffen verzichtet werden.



Die Komplexe **3** und **4** wurden ausgehend vom bereits publizierten Ru^{IV}-Chlorido-Komplex $[Ru(Cp^*)Cl(CH_3CN)(\eta^3\text{-}PhCHCHCH_2)]PF_6$ [**5**; siehe Gl. (1)][11a] durch



Umsetzung mit $AgPF_6$ im entsprechenden Lösungsmittel hergestellt.[13a] Tabelle 1 zeigt die Produkte der Reaktion von verzweigtem Phenylallylcarbonat $PhCH(OCO_2tBu)CHCH_2$ (**6**) mit einer Vielzahl von elektronenreichen, aromatischen Substraten bei 353 K mit **4** als Katalysatorvorstufe, die sich in einer Acetonitrillösung in **3** umwandelt.

In allen gezeigten Beispielen ist die Ausbeute hoch, und ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen lediglich lineares und kein verzweigtes Produkt. Für einige der Arene wurde nur *ein* Isomer in hoher Ausbeute beobachtet (Nr. 2, 5 und 6), vielfach findet man allerdings eine Mischung von *ortho*-, *meta*- und *para*-Isomeren. Für die Phenol-Verbindungen[13b] verläuft die Reaktion vergleichsweise schnell,

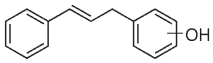
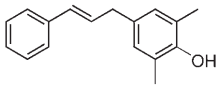
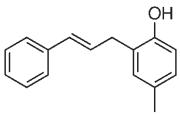
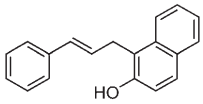
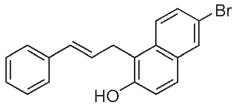
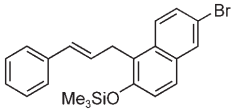
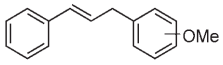
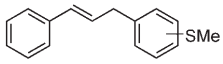
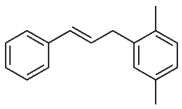
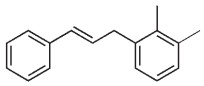
[*] Dr. I. Fernández, R. Hermatschweiler, Prof. Dr. P. S. Pregosin
Laboratorium für Anorganische Chemie
ETH Zürich
8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 446-331-071
E-Mail: pregosin@inorg.chem.ethz.ch
Prof. Dr. F. Breher
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Prof. Dr. L. F. Veiros
Centro de Química Estrutural
Complexo I
Instituto Superior Técnico
Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lissabon (Portugal)
Prof. Dr. M. J. Calhorda
Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências
Universidade de Lisboa, 1749-016 Lissabon (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.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter http://www.angewandte.de zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

© 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

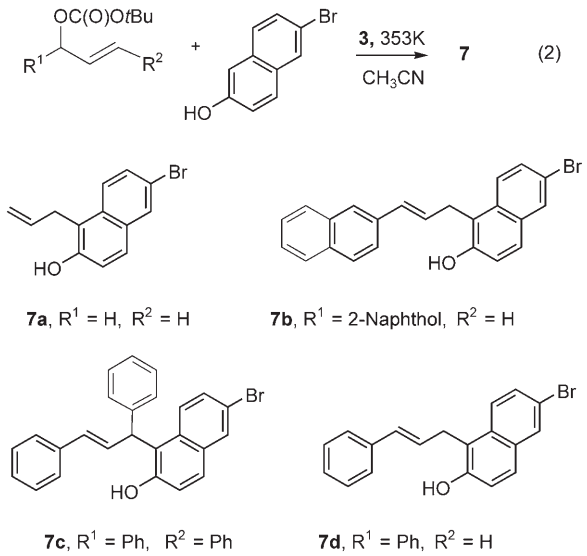
Tabelle 1: Ausgewählte Ruthenium-katalysierte C-C-Bindungsbildungen in Acetonitril bei 353 K mit Katalysatorvorstufe **4** und dem verzweigten Allylcarbonat-Substrat **6**.[a]

Nr.	Aren	*t* [min]	Produkt	% C-C (*o*/*m*/*p*)[b]
1	Phenol	72		100 (10:6:84)
2	2,6-Dimethyl-phenol	58		100 (0:0:100)
3	4-Methylphenol	1		100 (82:18:0)
4	2-Naphthol	4		94
5	6-Brom-2-naph-thol (5 Äquiv.)	4		100
6	6-Brom-2-naphth-oxysilan	5		100
7	Anisol	205		100 (5:2:93)
8	Thioanisol	425		74 (16:0:84)
9	*p*-Xylol[c]	16 h		73
10	*o*-Xylol[c]	92		81 (20:80)

[a] Bedingungen: 0.07 mmol des Allyl-Substrates **6**, 0.21 mmol des entsprechenden Aren-Derivates, 0.002 mmol Katalysator (3 Mol-%), in 0.5 mL Acetonitril. [b] Das *o*/*m*/*p*-Verhältnis wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmt. [c] 30 Äquiv.

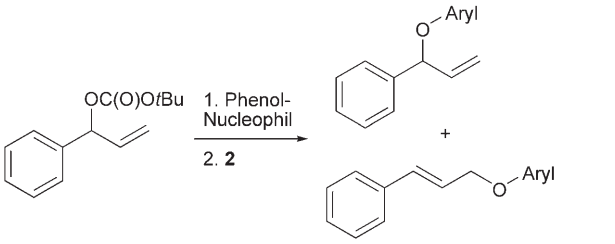
denn in einigen Fällen ist die vollständige Umsetzung bereits nach weniger als 10 Minuten beendet. Eine Ausnahme bildet Chlorbenzol, das selbst innerhalb von 24 Stunden nicht allyliert wurde. Des Weiteren konnten wir nachweisen, dass eine Änderung des Lösungsmittels den Reaktionsverlauf signifikant beeinflussen kann. Werden beispielsweise Dimethylformamid (DMF) und die Vorstufe **4** verwendet, ergibt die Reaktion des Naphthol-Substrats sowohl C-C- (36 %) als auch C-O-Kupplungsprodukte (64 %).

Um die Anwendungsbreite der Katalysatorvorstufe für Friedel-Crafts-Reaktionen zu prüfen, haben wir **3** in der katalytischen Kupplung von 6-Brom-2-naphthol mit unterschiedlich substituierten Carbonat-Substraten eingesetzt [Gl. (2)]. Für alle Reaktionen, die das Produkt **7** ergeben, finden wir Ausbeuten von über 80 %. Die Bildung von **7b**–**7d** ist innerhalb von weniger als 10 Minuten beendet, ein 100-proz. Umsatz zu **7a** ist dagegen erst nach ca. zwei Stunden zu beobachten.



Die Friedel-Crafts-Reaktion hat eine lange Geschichte.[14] Kürzlich wurde demonstriert, dass viele Komplexe der späten Übergangsmetalle[15,16] Aren-Verbindungen mit Elektrophilen (z. B. Hexansäureanhydrid[15]) kondensieren können. Dieses Gebiet wurde bereits in einem Übersichtsartikel behandelt.[17] Es gibt mehrere Arbeiten,[15,18] in denen Ruthenium-Verbindungen zur Anwendung kommen. In zwei davon[18] werden zweikernige Ru^{III}-Spezies bei ca. 413 K (unter relativ harschen Bedingungen) eingesetzt, allerdings bei oft nur mäßigen Ausbeuten. Fürstner und Mitarbeiter beschrieben beispielsweise die Verwendung von $RuCl_3$ für die Acylierung von Hexansäureanhydrid mit Anisol, wobei die katalysierte Reaktion jedoch relativ langsam ist. Unsere Katalysatorvorstufe ist daher eine signifikante Verbesserung, da weniger Katalysator für eine schnellere Reaktion unter milderen Bedingungen benötigt wird.

Man beachte, dass der verwandte Komplex **2**[11b,12b] in der Reaktion von Phenol und verzweigtem Phenylallyl-Substrat nur C-O und keine C-C-Bindungen bildet [Gl. (3)]. Es ist also möglich, durch eine kleine Modifikation des Katalysatorsystems die Art des gebildeten organischen Produktes vollstän-



 © 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

dig zu verändern, was uns veranlasste, die Ruthenium-Katalysatoren eingehender zu untersuchen.

Die Molekülstrukturen der zwei Dikationen **3** und **4**[13a] sind in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungswinkel und -längen finden sich in den jeweiligen Legenden. In beiden Komplexen ist das Ruthenium-atom von Cp*, dem Phenylallyl-Liganden und den zwei Lösungsmittelmolekülen umgeben. Wie erwartet, sind die DMF-Liganden über die Amidsauerstoffatome gebunden. Das wichtigste strukturelle Merkmal der Dikationen sind die unterschiedlichen Ru-C(Allyl)-Bindungslängen. Speziell die Ru-C3-Bindungen sind aufgeweitet [238.2(3) pm (**3**) und 232.3(4) pm (**4**)], wobei insbesondere der Abstand im Acetonitril-Komplex **3** außergewöhnlich groß ist. Ähnlich unterschiedliche Ru-C(Allyl)-Bindungslängen konnten wir mittels Röntgenbeugung bereits für den Ru^{IV}-Chlorido-Komplex **5**[11a] (d(Ru-C3) = 235.1(2) pm) und den Ru^{IV}-Carbonat-Komplex **2** (d(Ru-C3) = 230.3(5) pm)[11b] nachweisen, die Bindung in **3** ist allerdings die längste der bisher gefundenen Ru-C3-Bindungen.

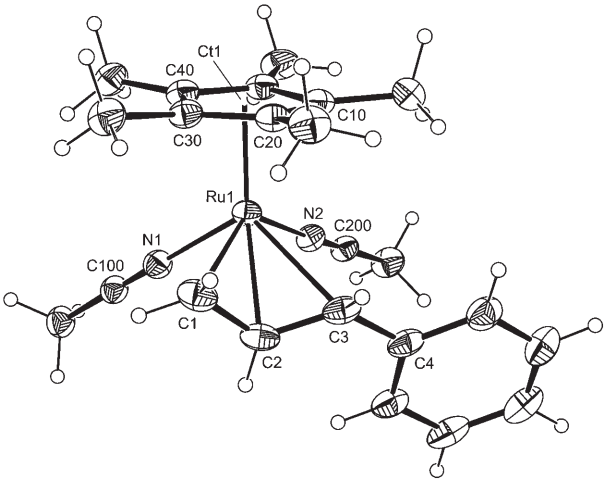


Abbildung 1. Molekülstruktur des Dikations $[Ru(Cp^*)(\eta^3\text{-PhCHCHCH}_2)(MeCN)_2]^{2+}$ in **3**. Thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit. Das PF_6^--Ion wurde der Übersicht halber nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ru1–N1 207.8(3), Ru1–N2 208.1(3), Ru1–C1 218.0(3), Ru1–C2 218.9(3), Ru1–C3 238.2(3), Ru1–Ct1 185.9(3), Ru1–C10 219.1(3), Ru1–C20 220.6(3), Ru–C30 221.4(3), Ru1–C40 225.7(3), Ru1–C50 223.9(3), N1–C100 112.3(4), N2–C200 112.4(4); C1-C2-C3 119.4(3), N1-Ru1-N2 82.6(1); ϕ = 70.3°; Ct1 = Centroid des Cp*-Liganden; ϕ ist der Schnittwinkel der Ebenen, die durch C1, C2, C3 und die Atome des Fünfringes Cp* aufgespannt werden.

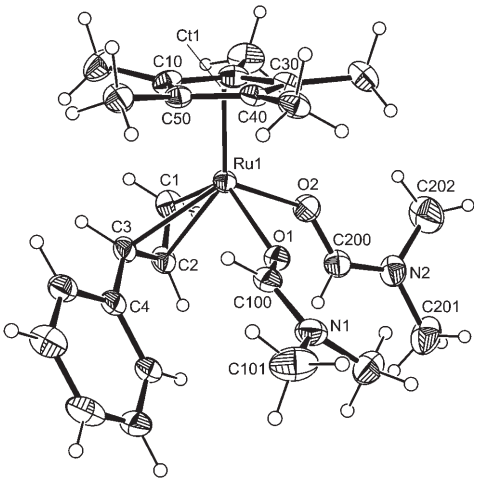


Abbildung 2. Molekülstruktur des Dikations $[Ru(Cp^*)(\eta^3\text{-PhCHCHCH}_2)(DMF)_2]^{2+}$ in **4**. Thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit. Das PF_6^--Ion wurde der Übersicht halber nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ru1–O1 211.0(3), Ru1–O2 212.6(3), Ru1–C1 218.4(4), Ru1–C2 215.5(4), Ru1–C3 232.3(4), Ru1–Ct1 186.0(4), Ru1–C10 220.1(4), Ru1–C20 216.3(4), Ru–C30 222.9(4), Ru1–C40 228.1(4), Ru1–C50 223.6(4), O1–C100 123.7(5), O2–C200 125.8(5), N1–C100 133.2(6), N2–C200 129.6(6); C1-C2-C3 117.0(4), O1-Ru1-O2 79.7(1); ϕ = 68.2°; Ct1 = Centroid des Cp*-Liganden; ϕ ist der Schnittwinkel der Ebenen, die durch C1, C2, C3 und die Atome des Fünfringes Cp* aufgespannt werden.

Als ausschlaggebenden Grund für diesen Effekt haben wir eine relativ schwache π-Rückbindung vorgeschlagen,[11a] was ^{13}C-NMR-spektroskopisch durch eine Verschiebung des Signals von C3 zu höheren Frequenzen nachgewiesen wurde. Bemerkenswerterweise findet man im Fall von **3** die chemische Verschiebung für C3 bei 103.3 ppm, also bei noch höherer Frequenz als im Fall des Monokations **5** (91.0 ppm).

Zum besseren Verständnis haben wir DFT-Rechnungen[19] für die drei Modellkationen $[Ru(Cp)(CH_3CN)_2(\eta^3\text{-PhCHCHCH}_2)]^{2+}$, $[Ru(Cp)(DMF)_2(\eta^3\text{-PhCHCHCH}_2)]^{2+}$ und $[Ru(Cp)(CH_3OCO_2)(\eta^3\text{-PhCHCHCH}_2)]^{+}$ durchgeführt ($Cp = C_5H_5$). Innerhalb dieser Reihe von Komplexen beobachten wir eine Verkürzung der Ru-C-Bindung hin zum substituierten, terminalen Allylkohlenstoffatom mit berechneten Werten von 264 pm für den Acetonitril-Komplex, 252 pm für den DMF-Komplex und 233 pm für die Carbonat-Spezies. Alle übrigen Ru-C(Allyl)-Bindungslängen fallen in einen Bereich von 210 bis 222 pm. Zwar fallen die Abstände von 264 und 252 pm für den Acetonitril- bzw. DMF-Komplex viel größer aus als durch Röntgenbeugung ermittelt, sie sind aber qualitativ in Einklang mit den Festkörperstrukturen. Eine Populationsanalyse (NPA) zeigt ferner, dass die negative Ladung jeweils am terminalen Ph-CH-Allylkohlenstoffatom mit −0.05, −0.08 und −0.15 zu finden ist. Von den drei Modellkationen trägt also das Acetonitrildikation den geringsten Betrag an negativer Ladung an diesem Kohlenstoffatom. Ein möglicher Grund kann von den drei Molekülorbitalen in Abbildung 3a abgeleitet werden, die die bindenden Metall-Allyl-π-Wechselwirkungen darstellen. Während sowohl der Carbonat-Ligand als auch die DMF-Liganden einen partiellen Beitrag zum Orbital der π-Wechselwirkung in den entsprechenden Komplexen leisten, ist dies für die Acetonitril-Liganden nicht der Fall. Dies deutet auf einen Elektronenfluss von den Sauerstoffdonoren im Carbonat- und DMF-Komplex zu den Allyl-Liganden hin, wodurch die Ladungen am Allylkohlenstoffatom induziert werden.

Das LUMO des Acetonitril-Komplexes zeigt einen größeren Anteil am substituierten Kohlenstoffatom (Abbildung 3b). Falls unsere Reaktion orbitalkontrolliert wäre, würde man im Acetonitril-Komplex einen Angriff am *substituierten*, terminalen Kohlenstoffatom erwarten und nicht, wie gefunden, am allylischen CH_2-Kohlenstoffatom. Interessanterweise findet man mit +0.34 weniger positive Ladung

 © 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

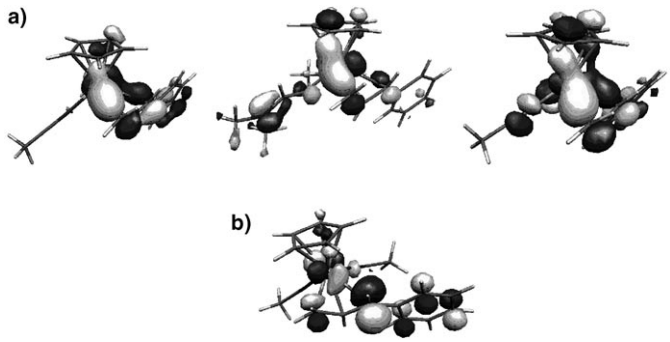


Abbildung 3. a) Bindende Ru-Allyl-π-Orbitale. Links: HOMO−4 von $[Ru(Cp)(CH_3CN)_2(\eta^3\text{-PhCHCHCH}_2)]^{2+}$, ohne Beitrag von den Nitrilorbitalen. Mitte: HOMO−5 von $[Ru(Cp)(DMF)_2(\eta^3\text{-PhCHCHCH}_2)]^{2+}$. Rechts: HOMO−4 von $[Ru(Cp)(CH_3OCO_2)(\eta^3\text{-Ph-CH-CH-CH}_2)]^{+}$. b) LUMO von $[Ru(Cp)(CH_3CN)_2(\eta^3\text{-PhCHCHCH}_2)]^{2+}$, mit einem großen Beitrag vom Ph-C-Allylkohlenstoffatom.

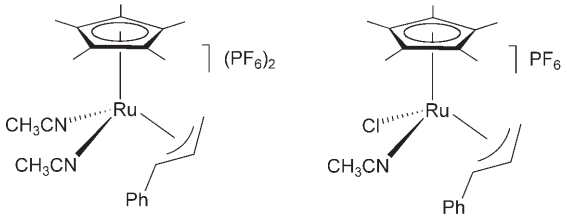
am Ru-Atom im Acetonitril-Komplex als am Ru-Atom des DMF-Komplexes (+0.49) und des Carbonat-Komplexes (+0.51). Dies ist darauf zurückzuführen, dass Acetonitril ein stärkerer Donor als die Sauerstoff-Liganden ist. Offensichtlich unterscheidet sich der dikationische Acetonitril-Komplex signifikant von den anderen zwei Kationen. Allerdings liefern weder die Röntgenstrukturanalysen noch die quantenchemischen Rechnungen einen eindeutigen Grund dafür, warum bevorzugt das *lineare* Allylprodukt, d. h. Ph−CH=CH−CH_2−Ar, gebildet wird. Im Allgemeinen sind Ruthenium-Katalysatoren in der Allylierungschemie besonders interessant, da sie, anders als die entsprechenden Palladium-Verbindungen, die Bildung von *verzweigten* Produkten begünstigen können.[9,10]

Eine Teilantwort zu dieser Frage liefern Diffusionsdaten aus gepulster Gradienten-Spin-Echo(PGSE)-NMR-Spektroskopie für die Komplexe **3** und **5** (Tabelle 2). Im Allgemeinen ermöglicht die Diffusionsmethode[20] die Abschätzung des Molekülvolumens und der Bildung von Ionenpaaren in Lösung. Ausgehend von den gemessenen Werten für den Diffusionskoeffizienten D für das Kation von **5** kann der hydrodynamische Radius r_H (über die Stokes-Einstein-Gleichung) berechnet werden. Wir erhalten einen Wert von 4.7 Å, der gut mit dem aus der Festkörperstruktur[21] berechneten Wert von 4.5 Å übereinstimmt. Für das Kation von **3** erhalten wir allerdings einen viel größeren Wert von ca. 5.4 Å, was unter anderem durch Ionenpaarbildung hervorgerufen werden könnte.[20] Allerdings deuten die Diffusionsdaten der PF_6^--Gegenionen von **3** darauf hin, dass dieser Effekt hier nicht ausschlaggebend ist. Die r_H-Werte für die PF_6^--Ionen im Bereich von 2.6 bis 2.8 Å für **3** und **5** liegen in einem typischen Bereich, wie er in polaren Lösungsmitteln wie Methanol gefunden wird. Als Alternative schlagen wir vor, dass der größere hydrodynamische Radius von 5.4 Å für das Kation von **3** durch ladungsinduzierte Aggregation zustande kommt.[20d,e] Das Vorhandensein eines Aggregats könnte den Angriff am substituierten Allylkohlenstoffatom erschweren, sodass wir vorläufig die beobachtete Regioselektivität auf sterische Effekte zurückführen, die durch Aggregation hervorgerufen werden.[22]

Denkbar wäre ein Übergangszustand, in dem die C-C-Verknüpfung insofern begünstigt wird, als eine Annäherung des O- (oder S-)Donors an die Ph-C(Allyl)-Position gehindert ist. Um die Hypothese der Aggregation zu untermauern, führten wir eine katalytische Reaktion mit 6-Brom-2-naphthol als Substrat in zehnfacher Verdünnung durch. Tatsächlich fanden wir nun auch zu 13% das Produkt der C-O-Bindungsbildung.

Wie wir hier demonstriert haben, ist das neue dikationische Ru^{IV}-Salz eine sehr effiziente Katalysatorvorstufe für die Friedel-Crafts-Allylierung von elektronenreichen Aren-Substraten, mit der eine milde Reaktion möglich ist; mit verwandten Katalysatoren wird hingegen eine selektive C-O-Bindungsbildung beobachtet.

Tabelle 2: *D*- und r_H-Werte für die Ruthenium-Komplexe in Acetonitril bei 299 K.[a]



3 **5**

	Kern	D[b]	r_H[c] [Å]
3	^{1}H (Kation)	12.07	5.4
	^{19}F (Anion)	23.50	2.8
	^{1}H (freies CH_3CN)	40.35	1.6
5	^{1}H (Kation)	13.72	4.7
	^{19}F (Anion)	24.76	2.6
	^{1}H (freies CH_3CN)	40.34	1.6

[a] Alle Werte für 2 mM. [b] ±2%, $\times 10^{10}$ $m^2 s^{-1}$. [c] $\eta(CH_3CN, 299\ K) = 0.3377 \times 10^{-3}$ $kg\,s^{-1}\,m^{-1}$.

Eingegangen am 2. Februar 2006,
veränderte Fassung am 22. Mai 2006
Online veröffentlicht am 23. August 2006

Stichwörter: Allylierungen · Dichtefunktionalrechnungen · NMR-Spektroskopie · Ruthenium · Strukturaufklärung

[1] J. Takaya, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5756.
[2] B. M. Trost, M. T. Rudd, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4763; B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630.
[3] M. Ito, S. Itahara, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6172.
[4] R. C. van der Drift, M. Gagliardo, H. Kooijman, A. L. Spek, E. Bouwman, E. Drent, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1044.
[5] S. Hashiguchi, A. Fujii, K. J. Haack, K. Matsumura, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 288.
[6] a) T. Ohkuma, H. Ooka, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10417; b) T. Ohkuma, H. Ooka, M. Yamakawa, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4872; c) K. J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 285.
[7] R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117; A. Hejl, O. A. Scherman, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7214.

 © 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[8] a) P. H. Dixneuf, C. Bruneau in *Organic Synthesis via Organometallics OSM 5* (Hrsg.: G. Helmchen, J. Dibo, D. Flubacher, B. Wiese), Vieweg, Braunschweig, **1997**, S. 1; b) S. Derien, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1382; c) E. Bustelo, P. H. Dixneuf, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 393; T. Murahashi, *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

[9] a) B. M. Trost, P. L. Fraisse, Z. T. Ball, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1059; b) B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921.

[10] a) M. D. Mbaye, B. Demerseman, J. L. Renaud, L. Toupet, C. Bruneau, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5066; b) J. L. Renaud, C. Bruneau, B. Demerseman, *Synlett* **2003**, 408; c) M. D. Mbaye, J. L. Renaud, B. Demerseman, C. Bruneau, *Chem. Commun.* **2004**, 1870; d) M. D. Mbaye, B. Demerseman, J. L. Renaud, L. Toupet, C. Bruneau, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 835; e) N. Gurbuz, I. Ozdemir, B. Cetinkaya, J. L. Renaud, B. Demerseman, C. Bruneau, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 535.

[11] a) R. Hermatschweiler, I. Fernandez, P. S. Pregosin, E. J. Watson, A. Albinati, S. Rizzato, L. F. Veiros, M. J. Calhorda, *Organometallics* **2005**, *24*, 1809; b) R. Hermatschweiler, I. Fernandez, F. Breher, P. S. Pregosin, L. F. Veiros, M. J. Calhorda, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4471; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4397.

[12] a) I. Fernandez, R. Hermatschweiler, P. S. Pregosin, A. Albinati, S. Rizzato, *Organometallics* **2006**, *25*, 323; b) R. Hermatschweiler, I. Fernandez, P. S. Pregosin, F. Breher, *Organometallics* **2006**, *25*, 1440–1447.

[13] a) Synthese von **3**: $AgPF_6$ (48 mg, 0.174 mmol) wurde zu einer Lösung von $[RuCp^*Cl(CH_3CN)(\eta^3\text{-}PhCHCHCH_2)]PF_6$ (100 mg, 0.174 mmol) in einer Mischung aus Toluol und Acetonitril (2 mL:2 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 16 h gerührt, dann filtriert und eingeengt. Das resultierende Rohprodukt wurde mit Diethylether gewaschen. Das dabei entstehende Öl wurde in Dichlormethan gelöst; dann wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der gelbbraune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und dann wiederum in Dichlormethan gelöst, filtriert und im Vakuum getrocknet. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Ausbeute: 78 % (98 mg). Eine Aceton-Lösung dieses Feststoffes wurde mit *n*-Pentan überschichtet und bei 5 °C aufbewahrt, wobei sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, luftempfindliche Kristalle von **3** bildeten. ^{1}H-NMR ([D$_6$]Aceton, 298 K, 400.13 MHz): $\delta = 1.96$ (s, 15 H), 2.37 (s, 3 H), 2.68 (s, 3 H), 3.41 (d, 1 H, $J = 10.4$ Hz), 4.87 (d, 1 H, $J = 6.4$ Hz), 5.31 (d, 1 H, $J = 12.0$ Hz), 6.59 (ddd, 1 H, $J =$ 12.0, 10.4, 6.4 Hz), 7.58 (m, 2 H, $J = 7.6$, 7.2 Hz), 7.74 (m, 2 H, $J =$ 7.6, 1.4 Hz), 7.90 ppm (m, 2 H, $J = 7.2$ Hz); ^{13}C-NMR: $\delta = 3.7$ (CH_3), 4.0 (CH_3), 9.2 (CH_3), 66.3 (H_2C_{Allyl}), 108.8 (C), 94.1 (HC_{Allyl}), 103.3 (HC_{Allyl}), 129.1 (C_{Nitril}), 129.2 (C_{Nitril}), 129.9 (HCAr), 131.1 (HCAr), 132.6 (HCAr), 133.6 ppm (C_{ipso}). Elementaranalyse [%]: ber. für $C_{23}H_{30}F_{12}N_2P_2Ru$: C 38.08, H 4.17, N 3.86; gef.: C 38.46, H 4.38, N 3.20. ESI-MS: $m/z = 436.1$ [M^+], 354.1 [$M^+ - 2\,CH_3CN$], 237.0 [$M^+ - 2\,CH_3CN - PhCHCHCH_2$). Synthese von **4**: $AgPF_6$ (48 mg, 0.174 mmol) wurde zu einer Lösung von $[RuCp^*Cl(CH_3CN)(\eta^3\text{-}PhCHCHCH_2)]PF_6$ (100 mg, 0.174 mmol) in DMF (2 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 16 h gerührt, filtriert und dann eingeengt. Das resultierende Rohprodukt wurde mit Diethylether gewaschen. Das dabei entstehende rote Öl wurde in Dichlormethan gelöst und filtriert; anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene rotviolette Feststoff wurde im Vakuum getrocknet, dann wieder in Dichlormethan gelöst, filtriert und nochmals im Vakuum getrocknet. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Ausbeute: 84 % (115 mg). Eine Dichlormethanlösung des Feststoffes wurde mit *n*-Pentan überschichtet und bei −30 °C aufbewahrt, wobei sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, luftempfindliche Kristalle von **4** bildeten. ^{1}H-NMR ([D$_6$]Aceton, 298 K, 400.13 MHz): $\delta = 1.76$ (s, 15 H), 2.60 (d, 3 H, $J = 1.0$ Hz), 3.05 (s, 3 H), 3.13 (d, 3 H, $J = 1.0$ Hz), 3.28 (s, 3 H), 3.64 (dd, 1 H, $J = 10.0$, 0.9 Hz), 4.70 (dd, 1 H, $J = 6.5$, 0.9 Hz), 5.49 (d, 1 H, $J = 11.0$ Hz), 6.48 (dd, 1 H, $J = 11.0$, 10.0, 6.5 Hz), 7.12 (s, 1 H), 7.50 (m, 2 H, $J = 7.8$, 7.5 Hz), 7.72 (m, 1 H, $J = 7.8$, 1.5 Hz), 7.75 (m, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 7.95 ppm (s, 1 H); ^{13}C-NMR: $\delta = 8.9$ (CH_3), 33.2 (CH_3), 33.8 (CH_3), 39.2 (CH_3), 39.4 (CH_3), 66.0 (H_2C_{Allyl}), 107.9 (C), 96.9 (HC_{Allyl}), 98.4 (HC_{Allyl}), 129.9 (HCAr), 131.5 (HCAr), 131.6 (HCAr), 134.0 (C_{ipso}), 166.5 (C_{DMF}), 167.8 ppm (C_{DMF}). ESI-MS: $m/z = 459.1$ [$M^+ - Me_2NCHO + MeOH$), 427.1 [$M^+ - Me_2NCHO$], 354.1 [$M^+ - 2\,Me_2NCHO$]. Katalyse: In einem typischen Experiment wurde die Ru-Katalysatorvorstufe **3** oder **4** (0.002 mmol, 3 Mol-%) zu einer Lösung aus Acetonitril (0.5 mL) und dem Allylcarbonat-Substrat (0.07 mmol) in einem trockenen NMR-Röhrchen gegeben. Das Aren-Derivat (0.21 mmol) wurde zugegeben, und die Umsetzung der Reaktionsmischung wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch bei 353 K verfolgt. Molekülstruktur von **3**: Gelbe Kristalle von $[Ru(Cp^*)(\eta^3\text{-}PhCHCHCH_2)(MeCN)_2](PF_6)_2 \cdot$Aceton wurden aus einer Acetonlösung von **3**, die mit *n*-Pentan überschichtet wurde, erhalten; $C_{26}H_{36}F_{12}N_2OP_2Ru$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 9.535(1)$, $b = 11.750(1)$, $c =$ 15.879(1) Å, $\alpha = 109.395(1)$, $\beta = 96.719(1)$, $\gamma = 100.965(1)°$; $V =$ 1615.8(2) Å^3; $Z = 2$; $\rho_{ber.} = 1.611$ Mg m^{-3}; Kristallabmessungen $0.48 \times 0.27 \times 0.23$ mm; Diffraktometer Bruker SMART Apex mit CCD Detektor; $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (0.71073 Å), 200 K, $2\Theta_{max} =$ 56.68°; 16 798 gemessene Reflexe, 7984 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0217$), empirische Absorptionskorrektur SADABS (ver. 2.03); Direkte Methoden; Strukturverfeinerung: volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate (gegen F^2) mit SHELXTL (ver. 6.12) und SHELXL-97, 406 Parameter, $R1 = 0.0504$ und w$R2$ (alle Daten) = 0.1363, max./min. Restelektronendichte 1.106/ −0.464 e Å^{-3}. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit einem idealisierten Reitermodell verfeinert. Molekülstruktur von **4**: Rote Kristalle von $[Ru(Cp^*)(\eta^3\text{-}PhCHCHCH_2)(DMF)_2](PF_6)_2 \cdot CH_2Cl_2 \cdot$Alkan wurden aus einer Dichlormethanlösung von **4**, die mit *n*-Pentan überschichtet wurde, erhalten; $C_{28}H_{40}Cl_2F_{12}N_2O_2P_2Ru$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pccn*; $a =$ 21.369(1), $b = 22.712(1)$, $c = 15.580(1)$ Å; $V = 7561.4(6)$ Å^3; $Z =$ 8; $\rho_{ber.} = 1.579$ Mg m^{-3}; Kristallabmessungen $0.44 \times 0.42 \times$ 0.32 mm; Diffraktometer Bruker CCD1k; $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (0.71073 Å), 200 K, $2\Theta_{max} = 52.74°$; 58 019 gemessene Reflexe, 7735 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0272$), empirische Absorptionskorrektur SADABS (ver. 2.03); Direkte Methoden; Strukturverfeinerung: volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate (gegen F^2) mit SHELXTL (ver. 6.12) und SHELXL-97, 515 Parameter, $R1 = 0.0457$ und w$R2$ (alle Daten) = 0.1558, max./min. Restelektronendichte 1.193/−0.568 e Å^{-3}. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit einem idealisierten Reitermodell verfeinert. Ein CH_2Cl_2-Lösungsmittelmolekül konnte vollständig verfeinert werden. Vermutlich wegen Lösungsmittelverlust oder unvollständiger Einbindung konnte ein zusätzliches Kristall-Lösungsmittelmolekül nur durch Positionierung von zwei Kohlenstoffatomen ($\times 0.5\,C_4$, ein C-Atom auf zwei Positionen verteilt) mit ISOR-Einschränkung verfeinert werden. Des Weiteren wurde ein fehlgeordnetes PF_6^--Ion mit zwei Positionen pro Fluoratom (FVAR = 0.53) verfeinert. CCDC-295048 und 295049 enthalten 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. b) Ein Gutachter hat korrekterweise vorgeschlagen, dass die Friedel-Crafts-Reaktion möglicherweise durch eine Umlagerung des verzweigten Produkts $PhCH(OPh)CHCH_2$ zustande kommt, das durch den nucleophilen Angriff des Phenolmoleküls am Ru^{IV}-Allyl gebildet wird. Um

 © 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

diese Hypothese zu testen, haben wir das Produkt PhCH(OPh)$CHCH_2$ mit **3** unter unseren Standardbedingungen (CH_3CN, 353 K) reagieren lassen. Nach 12 h, was mehr als ein Vielfaches der üblichen Reaktionszeit für die vollständige Umsetzung ist, finden wir in der Tat 60% des Friedel-Crafts-Produktes. Diese Reaktion ist jedoch zu langsam, um relevant zu sein.

[14] G. Olah, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5943.

[15] A. Fürstner, D. Voigtlander, W. Schrader, D. Giebel, M. T. Reetz, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 417.

[16] a) I. Shimizu, T. Sakamoto, S. Kawaragi, Y. Maruyama, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1997**, 137; b) A. V. Malkov, S. L. Davis, I. R. Baxendale, W. L. Mitchell, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2751, zit. Lit.; c) J. Choudhury, S. Podder, S. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6162.

[17] M. Bandini, A. Melloni, A. Umani-Ronchi, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 550.

[18] a) Y. Nishibayashi, M. Yamanashi, Y. Takagi, M. Hidai, *Chem. Commun.* **1997**, 859; b) G. Onodera, H. Imajima, M. Yamanashi, Y. Nishibayashi, M. Hidai, S. Uemura, *Organometallics* **2004**, *23*, 5841, zit. Lit.

[19] DFT-Rechnungen wurden mit Gaussian98 (M. J. Frisch et al., *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**) unter Verwendung des mPW1PW91-Hybridfunktionals durchgeführt. Der Basissatz enthielt den Standard SSD, erweitert mit einer *f*-Polarisierungsfunktion für Ru und 4-31G(d) für die anderen Atome. Die Atomladungen resultierten aus einer natürlichen Populationsanalyse (NPA). Details zu den Berechnungen und die Literaturliste finden sich in den Hintergrundinformationen.

[20] a) M. Valentini, H. Rüegger, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2833; b) P. S. Pregosin, E. Martinez-Viviente, P. G. A. Kumar, *Dalton Trans.* **2003**, 4007; c) P. S. Pregosin, P. G. A. Kumar, I. Fernandez, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2977; d) F. Q. Song, S. J. Lancaster, R. D. Cannon, M. Schormann, S. M. Humphrey, C. Zuccaccia, A. Macchioni, M. Bochmann, *Organometallics* **2005**, *24*, 1315; e) D. Zuccaccia, E. Clot, A. Macchioni, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 430.

[21] Die Radien für die Molekülstrukturen der Kationen **3**, **4** und **5** betragen 4.6, 4.8 bzw. 4.5 Å.

[22] In einem typischen Katalyseexperiment beträgt die Konzentration der Katalysatorvorstufe 4.2 mM. Die PGSE-Diffusionsstudien wurden bei einer Konzentration von 2 mM durchgeführt, sodass in der katalytischen Reaktionslösung sogar noch mehr Aggregation erwartet wird.

 © 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim