

**Preliminary communication**

---

**OLIGOPHOSPHAN-LIGANDEN**

**XXII \*. SPALTUNG OLEFINISCHER UND ALIPHATISCHER  
 C–H-BINDUNGEN BEI DER REDUKTION VON  
 RuCl<sub>2</sub>[P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] IN CYCLOPENTEN  
 UND TETRAHYDROFURAN**

M. ANTBERG und L. DAHLENBURG \*\*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Juli 1986)

**Summary**

Reduction of RuCl<sub>2</sub>[P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] with lithium dust in tetrahydrofuran and in cyclopentene gave Ru(H)(CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)[P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] and Ru(H)(C=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)[P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], respectively.

---

Kürzlich berichteten wir über die photolytische Dehydrierung des von unserem tripodal-tetratertiären "pp<sub>3</sub>"-Liganden P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [1] koordinierten *cis*-Dihydridoruthenium-Komplexes (pp<sub>3</sub>)RuH<sub>2</sub>, welche in Benzol auf dem Wege einer intermolekularen oxidativen C–H-Addition das Hydrido(phenyl)-Derivat (pp<sub>3</sub>)Ru(H)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ergab [2]. Als energiereiche Zwischenstufe der Reaktion postulierten wir das 16e-Fragment (pp<sub>3</sub>)Ru<, da dieses aufgrund seiner zwangsläufig *cis*-ungesättigten Konfiguration vermutlich besonders günstige Voraussetzungen für die oxidative C–H-Addition bietet [3]. Ein solches reaktives Intermediat sollte auch durch Reduktion des *cis*-Dichlorokomplexes (pp<sub>3</sub>)RuCl<sub>2</sub> (**1**) [4] zu erzeugen sein. In Fortführung unserer Arbeiten über die Lösung von C–H-Bindungen an Übergangsmetallzentren [2,5–8] haben wir daher untersucht, welche Produkte bei der Enthalogenerung von **1** mit Lithium in einem lediglich aliphatische C–H-Bindungen enthaltenden Solvens (Tetrahydrofuran) einerseits sowie in einem olefinischen Kohlenwasserstoff (Cyclopenten) andererseits entstehen.

\* XXI. Mitteilung: L. Dahlenburg und C. Prengel, *Inorg. Chim. Acta*, zur Veröffentlichung angenommen.

\*\* Korrespondenzautor.

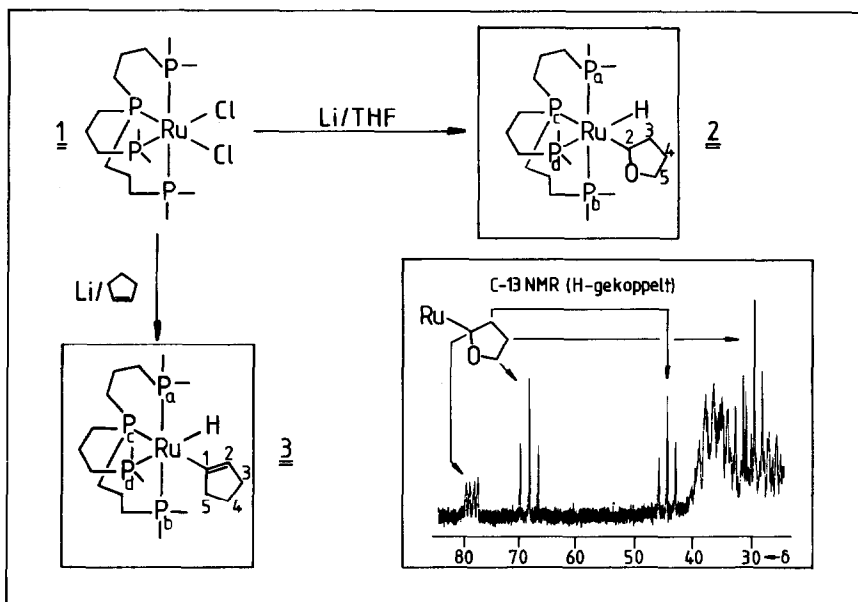


Fig. 1. Darstellung und spektroskopisch abgeleitete Koordination der Komplexe 2 und 3; unten rechts: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 2. Die Beobachtung zweier Dubletts für  $\text{C}^2$  wird auf das Vorliegen folgender konformativ unterschiedlicher CH-Additionsprodukte zurückgeführt:



Zu diesem Zweck wurde Verbindung 1 (1.4 g, 2.73 mmol) mit einem Überschuss an Lithiumstaub (165 mg) in THF (45 ml) 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Filtration und Eindampfen der gelbbraunen Reaktionsmischung verbleibende ölige Rückstand wurde durch mehrmaliges Extrahieren mit Hexan und erneutes Abziehen des Lösemittels aufgearbeitet, wobei ca. 900 mg (64%) weissgelbes wachsartiges  $(\text{pp}_3)\text{Ru}(\text{H})(\overline{\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$  (2) anfielen. Gef.: C, 45.0; H, 9.4.  $\text{C}_{19}\text{H}_{44}\text{OP}_4\text{Ru}$  (513.5) ber.: C, 44.4; H, 8.6%. In ähnlicher Weise liessen sich aus 1.5 g 1 (2.93 mmol) und 300 mg Lithium in 80 ml Cyclopentan nach 46 h Rühren bei Raumtemperatur und anschliessendem Filtrieren und Eindampfen durch wiederholtes Aufnehmen mit Toluol/Hexan 230 mg (15%)  $(\text{pp}_3)\text{Ru}(\text{H})(\overline{\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{H}_2)$  (3) als gelbes, zur Ölbildung neigendes Material isolieren. Gef.: C, 47.4; H, 9.3.  $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{P}_4\text{Ru}$  (509.5) ber.: C, 47.2; H, 8.7%. Beide Reaktionen führten also wiederum zum intermolekularen Angriff des zentralen Rutheniumatoms auf die jeweiligen Lösemittelmoleküle (Fig. 1.); ein durch C-H-Spaltung am Phosphan-Stützliganden intramolekular geschlossenes Cyclometallierungsprodukt wurde nicht beobachtet. Dieser Befund stützt unsere bereits früher [2] geäusserte Vermutung, dass im  $(\text{pp}_3)\text{Ru}$ -Fragment aufgrund der Chelatringspannung und der nur geringen Gruppenehäufung am Zentralteilchen Gegebenheiten vorliegen, welche intramolekulare C-H-Additionen zugunsten der intermolekularen Lösung von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen zurückdrängen.

Die Identität der bislang noch nicht in kristalliner Form erhaltenen Metallierungsprodukte ist durch folgende vorläufige spektroskopische Daten belegt: **2**: IR (KBr);  $\nu(\text{RuH})$  1804  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (360.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.);  $\delta$  4.1–4.0, 3.4–3.3 (je m;  $\text{C}^2\text{H}$  und  $\text{C}^5\text{H}_2$ ),  $-9.15$  (ddt;  $\text{trans-}^2J(\text{PH})$  78.3,  $\text{cis-}^2J(\text{PH})$  15.8,  $\text{cis-}^2J(\text{P}_2\text{H})$  32.0 Hz; RuH);  $\text{C}^3\text{H}_2$  und  $\text{C}^4\text{H}_2$  von  $\text{pp}_3$ -Signalen überlagert.  $^{13}\text{C-NMR}$  (90.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.);  $\delta$  78.0, 77.4 (je d;  $^1J(\text{CH})$  je 127 Hz;  $\text{C}^2\text{H}$ ), 67.8 (t;  $^1J(\text{CH})$  141 Hz;  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 44.0 (t;  $^1J(\text{CH})$  129 Hz;  $\text{C}^3\text{H}_2$ ), 29.0 (t;  $^1J(\text{CH})$  127 Hz;  $\text{C}^4\text{H}_2$ ), vgl. Fig. 1. Zuordnung der Signale durch Datenvergleich mit  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  ( $\delta$  67.9,  $\text{C}^{2,5}$ ; 26.7,  $\text{C}^{3,4}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (145.79 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.); ABCD-Signal mit  $\delta(\text{P}_a)$  4.46,  $\delta(\text{P}_b)$  1.68,  $\delta(\text{P}_c)$  1.75,  $\delta(\text{P}_d)$   $-5.40$  und  $^2J(\text{P}_a\text{P}_b)$  252.5,  $^2J(\text{P}_a\text{P}_c)$  41.8,  $^2J(\text{P}_a\text{P}_d)$  27.1,  $^2J(\text{P}_b\text{P}_c)$  33.5,  $^2J(\text{P}_b\text{P}_d)$   $-27.3$ ,  $^2J(\text{P}_c\text{P}_d)$   $-24.4$  Hz; wechselseitige Zuordnung von  $\text{P}_a$  und  $\text{P}_b$  (Fig. 1) willkürlich; Zuordnung der  $\text{P}_d$ -Resonanz zu  $\text{trans-PRuH}$  durch "off-resonance"-Verbreiterung; Zuordnung des Brücken-P-Atoms ( $\text{P}_c$ ) zu  $\text{trans-PRuC}$  in Analogie zu den für  $(\text{pp}_3)\text{Ru}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)$  erhaltenen strukturanalytischen Resultaten [9]. **3**: IR (KBr);  $\nu(\text{RuH})$  1820  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.);  $\delta$   $\sim 5.6$  (br;  $\text{C}^2\text{H}$ ), 2.7–2.5 (m;  $\text{C}^3\text{H}_2$  und  $\text{C}^5\text{H}_2$ ),  $-9.14$  (ddt;  $\text{trans-}^2J(\text{PH})$  85.0,  $\text{cis-}^2J(\text{PH})$  20.5,  $\text{cis-}^2J(\text{P}_2\text{H})$  28.2 Hz; RuH);  $\text{C}^4\text{H}_2$  von  $\text{pp}_3$ -Resonanzen verdeckt.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (90.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.);  $\delta$   $\sim 166.6$  (teilweise aufgelöstes Multiplett höherer Ordnung;  $\text{C}^1$ ), 137.6 (Pseudoquintett; scheinbare Kopplungskonstante  $^3J(\text{PC})$  5 Hz;  $\text{C}^2$ ), 54.4 (verbreitertes scheinbares Doppeldublett; Aufspaltungen 5 und 9 Hz;  $\text{C}^5$ );  $\text{C}^3$ - und  $\text{C}^4$ -Signale unidentifiziert im  $\text{pp}_3$ -Bereich; Zuordnung des Spektrums durch Datenvergleich mit cyclo- $\text{C}_5\text{H}_8$  ( $\delta$  129.6,  $\text{C}^{1,2}$ ; 31.6,  $\text{C}^{3,5}$ ; 22.1,  $\text{C}^4$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (145.79 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.); ABCD-Signal mit praktisch übereinanderfallenden AB- und C-Teilspektren ( $0.9 > \delta > 0.2$ ) und  $\delta(\text{P}_d)$   $-12.5$  (Pseudoquartett der Aufspaltung 24 Hz; "off-resonance"-verbreitert; *P trans H*).

Komplex **3** ist dem ganz ähnlichen  $\text{C}_5\text{H}_8$ -Additionsprodukt  $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Ru}(\text{H})$ - $(\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$  an die Seite zu stellen, welches Green et al. durch Reduktion von  $\text{RuCl}_3$  mit Natrium in Trimethylphosphan/Cyclopenten erhielten [10]. Oxolanylderivate wie z.B. **2** wurden u.W. bislang noch nicht isoliert; sie werden aber als Zwischenstufen der in Tetrahydrofuran ablaufenden Umwandlung von Alkyl- und Hydroxoruthenium(II)-Verbindungen in Hydridokomplexe diskutiert [11].

**Dank.** Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Degussa, Hanau, in grosszügiger Weise unterstützt.

## Literatur

- 1 M. Antberg, C. Prengel und L. Dahlenburg, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4170.
- 2 M. Antberg und L. Dahlenburg, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 274; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 260.
- 3 J.-Y. Saillard und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2006.
- 4 M. Antberg und L. Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta*, 111 (1986) 73.
- 5 E. Arpac und L. Dahlenburg, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3188 und dort zitierte vorausgehende Arbeiten.
- 6 L. Dahlenburg und A. Yardimcioglu, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 371.
- 7 L. Dahlenburg und N. Höck, *Inorg. Chim. Acta*, 104 (1985) L29.
- 8 L. Dahlenburg und A. Yardimcioglu, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 149.

- 9 M. Antberg und L. Dahlenburg, Chemiedozententagung, Würzburg, 17.–21. März, 1986, Referat B 19.
- 10 V.C. Gibson, C.E. Graimann, P.M. Hare, M.L.H. Green, J.A. Bandy, P.D. Grebenik und K. Prout, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1985) 2025.
- 11 D.J. Cole-Hamilton und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1977) 797; B.N. Chaudret, D.J. Cole-Hamilton, R.S. Nohr und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1977) 1546.

---

*Anmerkung bei der Korrektur.* Der von  $[\text{CpRe}(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2]$  katalysierte Wasserstofftransfer zwischen THF und Kohlenwasserstoffen beinhaltet vermutlich ebenfalls Intermediate mit  $\text{M}(\text{H})(\overline{\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})$ -Strukturfragmenten: W.D. Jones und J.M. Maguire, *Organometallics*, 5 (1986) 590.