

Journal of Organometallic Chemistry, 377 (1989) 275–279
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20084

Neuartige CC-Bindungsknüpfung an Organometall-Zentren: Intramolekulare Alkin / Allyl-Kupplung zu einem 2,4-Pentadienyl-Komplex des dreiwertigen Rheniums

Roland A. Fischer * und Wolfgang A. Herrmann *

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,
 D-8046 Garching bei München (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. Mai 1989)

Abstract

Treatment of the rhenium(III) alkyne complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})$ with one equivalent of allylmagnesiumchloride and subsequent heating in toluene yields the carbon-to-carbon coupling product $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}[\eta^5\text{-HC(Ph)-C(Ph)-C(H)C(H)CH}_2]$. This reaction follows a retrosynthetic analysis of Re^{III} 2,4-pentadienyl systems. This result confirms the feasibility of CC bond formation at the $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}]^+$ fragment when a 1,3-hydride rearrangement with formation of π -conjugated systems is possible.

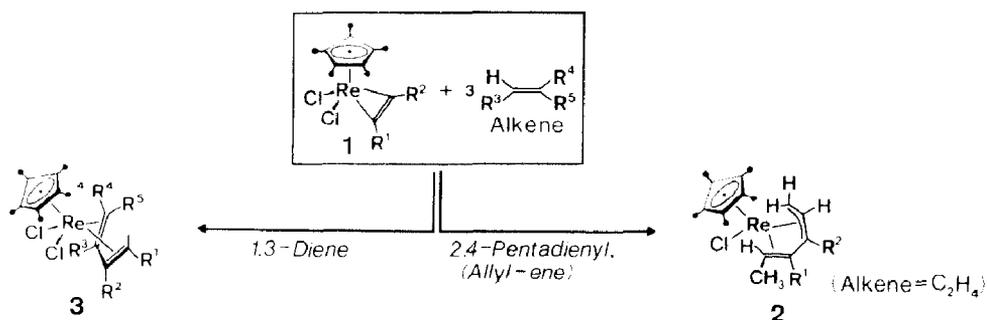
Zusammenfassung

Die Behandlung des Rhenium(III)-Alkin-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})$ mit einem Äquivalent Allylmagnesiumchlorid und anschliessendem Erhitzen in Toluol führt zum CC-Kupplungsprodukt $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}[\eta^5\text{-HC(Ph)C(Ph)C(H)C(H)CH}_2]$. Diese Reaktion folgt einer retrosynthetischen Analyse von 2,4-Pentadienyl-Systemen des dreiwertigen Rheniums, bestätigt also die Vermutung, dass CC – Bindungsknüpfung am Fragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}]^+$ möglich ist, wenn die Voraussetzungen für eine 1,3-Hydrid-Umlagerung unter Ausbildung von π -Konjugation gegeben sind.

Einleitung

Längst Lehrbuchwissen der Organometall-Chemie, ist die Kupplung koordinierter Alkine mit ungesättigten Molekülen zu metallacyclischen Produkten ein allgemeiner

* Auszug aus der Dissertation R.A. Fischer, Technische Universität München 1989.



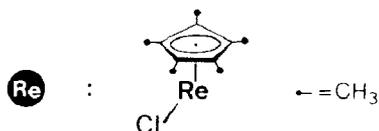
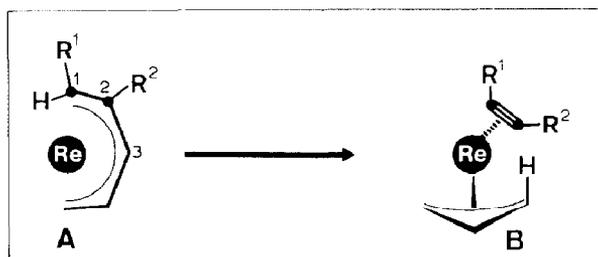
Schema 1.

Reaktionstyp von Übergangsmetall-Alkin-Komplexen [1]. Ausgehend vom Organorheniumoxid ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) ReO_3 [2] haben wir Alkin-Komplexe des dreiwertigen Rheniums [3] mit der allgemeinen Formel ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{ReX}_2(\eta^2\text{-R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2)$ synthetisiert (**1**: $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Alkyl, Aryl}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$). Diese Verbindungen stellen einfache Modell-Systeme für das Studium von CC-Kupplungsprozessen an *Rhenium*-Zentren dar. Katalytische Aktivierung der Alkin-Komplexe **1** durch starke Brønsted-Säuren zieht, wie wir in vorangegangenen Publikationen gezeigt haben [4], bisher unbekannte Alken/Alkin-Kupplungsreaktionen zu neuen Re^{III} -Komplexen substituierter 2,4-Pentadienyl-Systeme (**2**) und 1,3-Diene (**3**) nach sich (Schema 1).

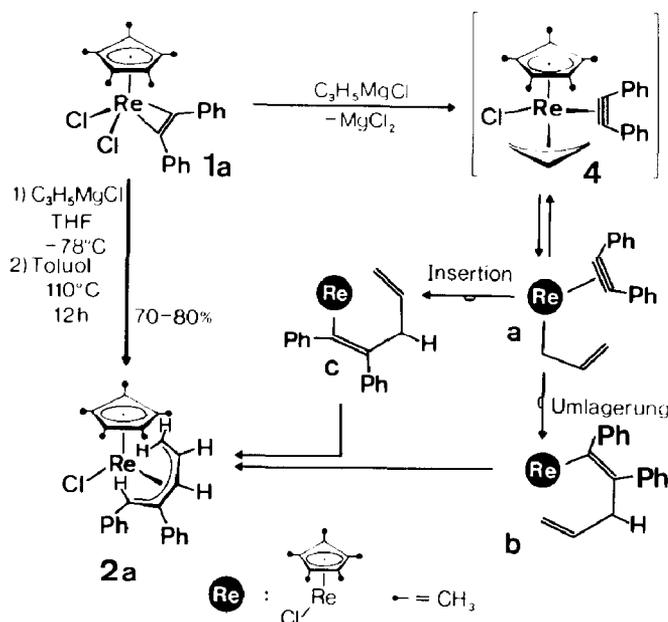
Da *16e*-Rhen(V)-cyclo-2-pentene dabei nicht unter den Produkten auftreten, darf vermutet werden, dass CC-Kupplungsreaktionen an Re^{III} -Zentren vom Typ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReX}^+$ ($\text{X} = \text{Halogenid}$) eng mit der durch H-Umlagerung ermöglichten Ausbildung konjugierter π -Systeme im neu gebildeten Liganden zusammenhängen. Im Produkt-Komplex bleibt dadurch die *18e*-Konfiguration des Edukts erhalten.

CC-Kupplungsreaktion im Allyl / Alkin-Komplex: Generierung eines 2,4-Pentadienyl-Systems

Nach Schema 2 kann die 2,4-Pentadienyl-Struktur **A** formal durch Retro-En-Spaltung gedanklich in eine Allyl/Alkin-Struktur **B** umgewandelt werden. Dabei



Schema 2



Schema 3

findet in einem retrosynthetischen Schritt Wanderung des Atoms H(1) von C(1) nach C(3) unter gleichzeitiger Lösung der Bindung C(2)–C(3) statt. Die Umkehrung dieses Schrittes stellt die CC-Bindungsknüpfung zwischen simultan am Rhenium-Zentrum gebundenen η^2 -Alkin- und η^3 -Allyl-Liganden unter H-Wanderung dar, für die es unseres Wissens bisher kein Beispiel gibt.

Wenn sich zeigen liesse, dass gemischte Allyl/Alkin-Komplexe **B** des Fragments $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}]^+$, die als *18e*-Spezies zu klassifizieren sind, thermisch unter CC-Knüpfung zu 2,4-Pentadienyl-Komplexen umlagern, dann hätte sich die genannte Hypothese über Vorbedingungen von CC-Kupplungsreaktionen bewährt.

Umsetzung des Alkin-Komplexes **1a** mit Allylmagnesiumchlorid (THF; -78°C) ergibt in Minutenfrist eine tiefgrüne, ausserordentlich oxidationsempfindliche Lösung. Die Isolierung des Allyl/Alkin-Komplexes **4** in Reinsubstanz gelang nicht. Erwärmen des erhaltenen grünen Öls in Toluol-Lösung auf ca. 110°C führt jedoch binnen 12 h zu einer gelben, oxidationsstabilen Lösung, aus der sich nach säulenchromatographischer Aufarbeitung der gelbe 2,4-Pentadienyl-Komplex **2a** in ca. 72% Ausbeute (!) isolieren lässt. Schema 3 zeigt eine hypothetische Zerlegung des Reaktionsablaufs in Teilschritte. Die postulierte Umwandlung **a** \rightarrow **b** kann als "Metallo-En"-Reaktion klassifiziert werden [5], während die mechanistische Alternative **a** \rightarrow **c** als Insertion des Alkins in die Bindung zwischen dem Metallatom und dem Allyl-Liganden verstanden werden kann [6].

Durch 1,3-H-Wanderung (Zwischenstufen **b** bzw. **c**) entsteht das 2,4-Pentadienyl-Gerüst, das dem Re^{III} -Zentrum insgesamt drei π -Elektronenpaare zur Auffüllung der Elektronenbilanz liefern kann. Für eine detaillierte Diskussion der Molekülstruktur des analogen Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}[\eta^5\text{-(CH}_3\text{)CHC(Ph)C(Ph)CHCH}_2]$ (**2b**) sei auf Ref. 4 verwiesen.

Nach dem hier beschriebenen Ergebnis erscheint es auch verständlich, dass die Bis(π -alkin)-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReX}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})_2]^+$ [7] zumindest unter

gewöhnlichen Bedingungen keine Tendenz zur Umlagerung in die valenztautomeren Metallacyclopentadiene zeigen. In diesen Verbindungen besteht nämlich die Möglichkeit zur H-Wanderung nicht. Denkbar ist jedoch, dass bei ausreichend hohen Temperaturen und längeren Reaktionszeiten auch ohne die Möglichkeit der H-Umlagerung doch CC-Kupplung eintritt: So reagieren die isoelektronischen Formelanaloga $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoCl}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})_2$ ($\text{R} = \text{Aryl}; d^4\text{-Mo}^{\text{II}}$) in 18 h in Toluol-Lösung bei 90–100 °C zu einem Gemisch aus verschiedenen Kupplungsprodukten [8].

Das in der vorliegenden Publikation vorgestellte Beispiel einer Allyl/Alkin-Kupplung unter H-Wanderung belegt die eingangs dargelegte Auffassung über Vorbedingungen leicht ablaufender CC-Kupplungsprozesse am d^4 -Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}]^+$.

Experimenteller Teil

Alle Arbeitsschritte wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter rigoros sauerstoff- und wasserfreier Stickstoffatmosphäre vollzogen. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Für weitere Angaben zur Arbeitstechnik sei auf Ref. [9] verwiesen. IR-Spektren: Nicolet FT-5DX. NMR-Spektren: JEOL JMX-GX-270 und JEOL JMX-GX-400. Massenspektren: Varian MAT 311-A. Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (unkorrigiert): Büchi SMP-200. Elementaranalysen wurden im institutseigenen Laboratorium durchgeführt.

(\eta^5-Pentamethylcyclopentadienyl)[\eta^2 : \eta^3-(E)-1,2-diphenyl-2,4-pentadien-1-yl]-rhenium(III) (**2a**)

Bei –78 °C versetzt man eine Lösung von 120 mg (0.2 mmol) **1** [3b] in 10 ml Tetrahydrofuran mit 120 μl (0.25 mmol) einer Lösung von Allylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran. Binnen 30 min färbt sich die anfangs orangerote Lösung tiefgrün. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt dann das Solvens im Vakuum. Den ausserordentlich luftempfindlichen Rückstand extrahiert man zweimal mit je 25 ml Toluol. Die durch Tauchfiltration von Schwebstoffen befreiten Extrakte werden unter Anwendung der Kanülentechnik direkt in die Siedeblase einer Rückflussapparatur überführt. Sodann erwärmt man auf ca. 110 °C und hält die Lösung 2 h am Sieden. Langsam schlägt die Farbe von tiefgrün über oliv nach gelbbraun um. Man hält den Reaktionsansatz noch weitere 10 h bei ca. 110 °C und lässt dann auf Raumtemperatur abkühlen. Nach erneuter Filtration entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum und extrahiert den Rückstand mit n-Hexan/Diethylether (10 + 2 Vol.-Teile). Den filtrierten Extrakt bringt man im Vakuum zur Trockne und chromatographiert den Rückstand an silanisierendem Kieselgel/n-Pentan ($l = 30$ cm, $\varnothing = 1$ cm; 15 °C). Den 2,4-Pentadienyl-Komplex **2a** eluiert man mit n-Pentan als gelbe, langgestreckte Zone. Die Ausbeute an **2a** beträgt nach Umkristallisation aus n-Pentan/Diethylether-Mischungen (–35 °C) 95 mg (72%). Fp. 138 °C (Zers.).

Elementaranalyse: Gef.: C, 56.01, H, 5.40. $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{ClRe}$ (576.2) ber.: C, 56.28, H, 5.25%.

Spektroskopische Charakterisierung: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C; δ -Werte in ppm gg. TMS, Kopplungskonstanten J in Hz): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.33\text{--}6.74$ (m,

10H); $\delta(\text{HC(Ph)=}) = 4.74$ (s, 1H); $\delta(\text{H}_2\text{C=CH-CH=}) = 3.88$ (td, 1H; $^3J(\text{H,H})$ 7.8; $^3J(\text{H,H})$ 4.1); $\delta(\text{=CH-CH=CH}_2) = 2.93$ (d, 1H, $^3J(\text{H,H})$ 4.1); $\delta(\text{H}_2\text{C=}) = 2.17$ (dd, 1H, $^3J(\text{H,H}; \text{cis})$ 7.8; $^2J(\text{H,H})$ 3.8), 1.74 (dd, 1H, $^3J(\text{H,H}; \text{trans})$ 7.8; $^2J(\text{H,H})$ 3.8); $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 1.79$ (s, 15H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 139.9$ (m), 135.5 (m), 132.3 (m), 131.6 (m), 127.6 (m), 126.4 (m), 125.8 (m), 125.4 (m); $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 97.7$ (s); $\delta(\text{H}_2\text{C=CH-CH=}) = 92.9$ (d, $^1J(\text{C,H})$ 165); $\delta(\text{-HC=C(Ph)-}) = 82.6$ (s); $\delta(\text{-HC=C(Ph)-}) = 72.9$ (d, $^1J(\text{C,H})$ 173); $\delta(\text{HC(Ph)=}) = 49.6$ (d, $^1J(\text{C,H})$ 154); $\delta(\text{H}_2\text{C=}) = 40.8$ (dd, $^1J(\text{C,H})$ 167, $^1J(\text{C,H})$ 151); $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 9.8$ (q, $^1J(\text{C,H})$ 128). EI-MS (70 eV; m/z bzgl. ^{187}Re , ^{35}Cl): $m/z = 576$ ($[\text{M}]^+$, 61%), 540 ($[\text{M} - \text{HCl}]^+$, 26%), 538 ($[\text{M} - \text{HCl} - \text{H}_2]^+$, 26%), 356 ($[\text{M} - \text{C}_{17}\text{H}_{16}]^+$, 100%).

Dank

Der DEGUSSA AG, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- (a) M.J. Winter, in F.D. Hartley (Hrsg.), *Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Bd. 3 (1985) 259 ff; (b) A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry: Fundamental Concepts and Applications*, Wiley, New York, 1986; (c) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2. Aufl., University Science Books, Mill Valley/California (USA) 1987; (d) Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallics*, B.G. Teubner, Stuttgart 1986; (e) A.J. Pearson, *Metallo-organic Chemistry*, Wiley, New York 1985; (f) S.G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis*, Pergamon, New York, 1982.
- Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 111; (b) W.A. Herrmann und J. Okuda, *J. Mol. Catal.*, 41 (1987) 109; (c) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron*, 6 (1987) 1165; (d) W.A. Herrmann, *Comm. Inorg. Chem.*, 7 (1988) 73; (e) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1269; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1297; (f) W.A. Herrmann, *Kontakte (Darmstadt)*, S. 3 ff., Jahrg. 1988.
- (a) W.A. Herrmann, R.A. Fischer und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) C1; (b) W.A. Herrmann, R.A. Fischer, J.K. Felixberger, R.A. Paciello, P. Kiprof und E. Herdtweck, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1391.
- (a) W.A. Herrmann, R.A. Fischer und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1563; (b) W.A. Herrmann, R.A. Fischer und E. Herdtweck, *Organometallics*, 8 (1989), im Druck.
- W. Opopolzer, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 39; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 38.
- B. Bogdanovic, P. Heimbach, H. Hey, E. Müller und G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 161.
- W.A. Herrmann, R.A. Fischer und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1284.
- W. Hipro und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 5218.
- (a) R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365; (b) W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke-Verlag, Stuttgart, 1981, Bd. III, S. 1799 ff.