

Journal of Organometallic Chemistry, 403 (1991) C9–C14

Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 21570PC

Preliminary communication

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen

LXXII *. Rutheniumhaltige Präkatalysatoren als Speicher für reaktive Zwischenstufen bei der katalytischen Cyclotrimerisierung von Alkinen

Ekkehard Lindner * und Hartwig Kühbauch

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 23. November 1990)

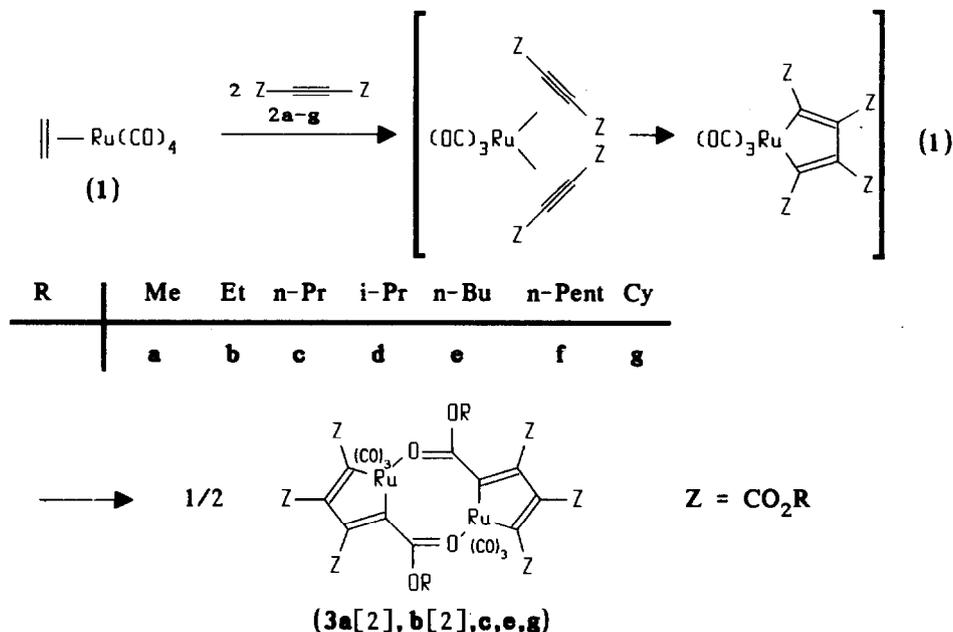
Abstract

$(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Ru}(\text{CO})_4$ (**1**) reacts with the activated alkynes $\text{ZC}\equiv\text{CZ}$ (**2a–c, e, g**) [$\text{Z} = \text{CO}_2\text{R}$; $\text{R} = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**), ${}^n\text{Pr}$ (**c**), ${}^n\text{Bu}$ (**e**), Cy (**g**)] to give the tricyclic compounds **3a–c, e, g** containing two tricarbonylruthenacyclopentadiene rings. The tendency of formation and the yield of **3a–c, e, g** is dependent on the steric demand of the substituents R . **3a–c, e, g** are precatalysts for the cyclotrimerization of **2a–c, e, g** to the benzene derivatives **4a–c, e, g**. In the same way **3a** cyclotrimerizes **2b, c, e–h** ($\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$) to **4b, c, e–h**.

Bei der Einwirkung von Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADME) (**2a**) auf $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Ru}(\text{CO})_4$ (**1**) bildet sich unter Ethen- und CO-Abspaltung der dimere Ruthenium-Komplex **3a**, der aus zwei Ruthenacyclopentadien-Einheiten aufgebaut ist. Das zentrale achtgliedrige Ringsystem wird nach einer Röntgenstrukturanalyse durch zwei labile Ru–O-Bindungen zusammengehalten, deren O-Atome aus Ester-carbonylfunktionen der Ringsubstituenten stammen [2]. Mit überschüssigem ADME erfolgt unter Spaltung beider Ru–O-Kontakte katalytische Cyclotrimerisierung zu Benzolhexacarbonsäurehexamethylester. Zu einem vergleichbaren Ergebnis gelangt man auch mit dem entsprechenden Acetylendicarbonsäurediethylester (**2b**) (ADEE) [2]. Wir setzten nun entsprechende Alkine mit steigendem sterischen Anspruch ein, um einen Einblick in die Bildungstendenz und Stabilität des achtgliedrigen Ring-systems in Abhängigkeit von der Raumerfüllung der Substituenten zu erhalten.

* Für LXXI. Mitteilung siehe Lit. 1.

Außerdem sollte geprüft werden, ob sich ein Präkatalysator dieses Typs mit einem bestimmten Alkin auch für die Cyclotrimerisierung anderer Alkine eignet.



Setzt man gemäß Gl. 1 $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Ru}(\text{CO})_4$ (1) [3,4] mit den elektronenarmen Alkinen **2a-g** um, so erhält man die dimeren Ruthenium-Komplexe **3a-c, e, g**, die als Katalysatorvorläufer für die katalytische Cyclotrimerisierung von Alkinen fungieren. Mit den Alkinen **2d** und **2f** findet keine Reaktion statt. Es ergibt sich ganz eindeutig eine Abhängigkeit der Reaktivität von der Größe der Alkin substituente. Bei Alkylresten liegt die Obergrenze bei $\text{R} = \text{}^n\text{Pent}$, der $\text{}^n\text{Bu}$ -Substituent bewirkt bereits eine drastische Ausbeuteverminderung an **3e**. Erstaunlich ist die beachtliche Bildungstendenz des cyclohexylsubstituierten Präkatalysators **3g**. Qualitativ wird die abgestufte Reaktivität durch die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung von **3a-c, e, g** bestätigt. Die Zeit von der Zugabe des Alkins zur Reaktionslösung bis zum Auftreten einer ersten Trübung variiert zwischen wenigen Sekunden bei **2a** bis zu mehr als 24 Stunden bei **2e**. Alkine mit nur einem Ester-Rest setzen sich mit dem Olefin-Komplex 1 unter den gewählten, milden Reaktionsbedingungen nicht um.

Für die Existenz des Katalysatorvorläufers vom Typ 3 sind Estercarbonylsubstituenten notwendige Voraussetzung. Nur so läßt sich die freie Koordinationsstelle am Ruthenium absättigen. Deshalb sind entsprechende Heterocyclen mit Phenylacetylen oder Tolan nicht faßbar.

Bei den neuen farblosen (**3c, g**) bzw. hellgelben (**3e**) Heterocyclen handelt es sich um mäßig luftstabile, in polaren organischen Solventien gut lösliche, thermisch recht stabile Verbindungen.

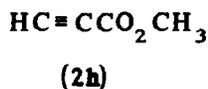
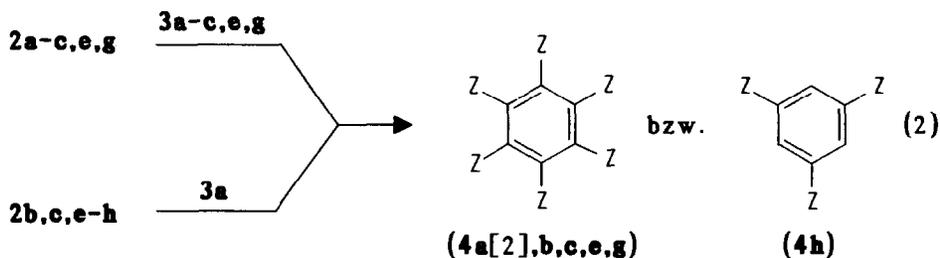
Die IR-Spektren der Heterocyclen **3a-c, e, g** in KBr zeigen im $5\text{-}\mu\text{m}$ -Bereich drei intensive Banden endständiger CO-Valenzschwingungen. Charakteristisch ist die

deutliche Verschiebung der Absorptionen der Schwingungen der an das Ruthenium koordinierten Estercarbonylfunktionen um ca. 100 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zum freien Ester. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind mit denen der bereits beschriebenen Heterocyclen **3a, b** vergleichbar [2].

Wegen der außerordentlich geringen Flüchtigkeit der Komplexe **3c, e, g** treten in den Massenspektren keine M^+ -Peaks auf. In den FAB-Spektren erkennt man eine schrittweise Abspaltung der Alkoxy- und CO-Gruppen.

Für die katalytische Cyclotrimerisierung der Alkine **2a–c, e, g** wurden die Präkatalysatoren **3a–c, e, g** in den entsprechenden Alkinen ohne Lösungsmittel suspendiert und die Mischungen langsam erhitzt. Die Reaktionen setzen zwischen 80°C (**2a**) [2] und 160°C (**2c, e, g**) meist spontan ein. Die Identifizierung der zum Teil noch unbekanntenen Mellithsäureester **4a–c, e, g** erfolgte durch ihre FAB-Massenspektren, IR- sowie ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Die bei **4a, b** im Vergleich zu den Homologen **4c, e, g** deutlich höher liegenden Ausbeuten, hängen vom sterischen Anspruch der Alkin-Substituenten ab.

Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde geprüft, ob sich *ein* achtegliedriger Katalysatorvorläufer auch dafür eignet andere Alkine zu cyclotrimerisieren. **3a** ist nicht nur leicht und in hohen Ausbeuten zugänglich, sondern bietet sich auch als idealer "Speicher" der katalytisch aktiven Spezies an. Tatsächlich lassen sich die Alkine **2b, c, e–h** unter Verwendung katalytischer Mengen von **3a** gemäß Gl. 2 ohne Lösungsmittel glatt zu den substituierten Aromaten **4b, c, e–h** cyclotrimerisieren. Die erforderliche Reaktionstemperatur steigt beim Übergang von niedriger zu höher substituierten und damit weniger reaktiven Alkinen stark an. **3a** ist befähigt, das mit nur einer Esterfunktion ausgestattete und damit weniger aktivierte Acetylen **2h** regiospezifisch zum symmetrischen 1,3,5-trisubstituierten Benzolderivat **4h** zu cyclotrimerisieren.



Für die katalytische Cyclotrimerisierung der Alkine **2** kommt der bereits in einer früheren Arbeit diskutierte Mechanismus in Frage [2].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter gereinigtem Argon und Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und Argon-gesättigt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der achtgliedrigen Heterocyclen 3c, e, g

Zu einer Ethen-gesättigten Lösung von **1** [3,4] in 100 ml n-Hexan gibt man rasch zwei Äquivalente des entsprechenden Acetylendicarbonsäuredialkylesters **2**. Bei Raumtemperatur fällt nach einigen Minuten bis Stunden ein schwachgelber Niederschlag aus. Nach Einengen der Lösung im Vakuum auf die Hälfte des Volumens wird filtriert (P3) und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgt mitteldrucksäulenchromatographisch (Laufmittel Ethanol) oder durch Umkristallisieren aus n-Hexan.

1,1,1,8,8,8-Hexacarbonyl-3,10-dipropoxy-2,9-dioxa-1,8-diruthena-tricyclo[9.3.0.0^{4,8}]tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen-5,6,7,12,13,14-hexacarbonsäurehexapropylester (3c). Einwaage 165 mg (0.26 mmol) Ru₃(CO)₁₂ und 314 mg (1.58 mmol) **2c**. Reaktionszeit 30 min. Ausbeute 295 mg (65%). Zersetzungspunkt 132 °C. MS(FAB, 50 °C): *m/z* (% bez. auf ¹⁰²Ru) 1104 (4, M⁺ - C₃H₇O). ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 4.1 (m, 16H, OCH₂), 1.7 (m, 16H, CH₂), 1.0 (m, 24H, CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, ppm): δ 191.8 (s, RuCO), 188.5 (s, RuCO), 188.1 (s, RuCO), 186.7 (s, RuCO), 173.9 (s, OCO), 168.1 (s, OCO), 165.2 (s, OCO), 164.7 (s, OCO), 162.7 (s, OCO), 148.2 (s, OCO), 146.1 (s, OCO), 70.2 (s, OCH₂), 66.8 (s, OCH₂), 66.3 (s, OCH₂), 66.0 (s, OCH₂), 21.8 (m, CH₂), 10.4 (m, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): 2108, 2068, 2025 [ν(C≡O)]; 1627 [ν(C=O)]. (Gef.: C, 47.21; H, 5.10; Ru, 17.35. C₄₆H₅₆Ru₂O₂₂ ber.: C, 47.50; H, 4.85; Ru, 17.38%; Molmasse 1163.1).

1,1,1,8,8,8-Hexacarbonyl-3,10-dibutoxy-2,9-dioxa-1,8-diruthena-tricyclo[9.3.0.0^{4,8}]tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen-5,6,7,12,13,14-hexacarbonsäurehexabutylester (3e). Einwaage 398 mg (0.62 mmol) Ru₃(CO)₁₂ und 848 mg (3.75 mmol) **2e**. Reaktionszeit 24 h. Ausbeute 114 mg (9%). Zersetzungspunkt 130 °C. MS (FAB, 50 °C): *m/z* (% bez. auf ¹⁰²Ru) 1247 (4, M⁺ - CO). ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 4.1 (m, 16H, OCH₂), 1.6 (m, 16H, OCH₂CH₂), 1.4 (m, 16H, CH₂CH₃), 0.9 (m, 24H, CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, ppm): δ 191.7 (s, RuCO), 188.5 (s, RuCO), 188.1 (s, RuCO), 186.6 (s, RuCO), 173.6 (s, OCO), 168.0 (s, OCO), 165.2 (s, OCO), 164.7 (s, OCO), 162.7 (s, OCO), 148.6 (s, OCO), 146.2 (s, OCO), 68.4 (s, OCH₂), 65.1 (s, OCH₂), 64.5 (s, OCH₂), 64.3 (s, OCH₂), 30.6 (m, OCH₂CH₂), 19.1 (m, CH₂CH₃), 13.6 (m, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): 2133, 2090, 2031 [ν(C≡O)]; 1626 [ν(C=O)]. (Gef.: C, 51.25; H, 6.14; Ru, 15.63. C₅₄H₇₂Ru₂O₂₂ ber.: C, 50.86; H, 5.69; Ru, 15.85%; Molmasse 1275.3).

1,1,1,8,8,8-Hexacarbonyl-3,10-dicyclohexoxy-2,9-dioxa-1,8-diruthena-tricyclo[9.3.0.0^{4,8}]tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen-5,6,7,12,13,14-hexacarbonsäurehexacyclohexylester (3g). Einwaage 142 mg (0.22 mmol) Ru₃(CO)₁₂ und 374 mg (1.34 mmol) **2g**. Reaktionszeit 12 h. Ausbeute 147 mg (29%). Zersetzungspunkt 135 °C. MS (FAB, 50 °C): *m/z* (% bez. auf ¹⁰²Ru) 1384 (2, M⁺ - C₆H₁₁O). ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 4.9 (m, 8H, OCH), 1.6–1.2 (m, 80H, CH₂). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, ppm): δ 188.1 (s, RuCO), 185.9 (s, RuCO), 173.1 (s, OCO), 164.6 (s, OCO), 162.0 (s, OCO), 133.6 (s, OCO), 72.9 (m, OCH), 31.2, 24.1 (m, CH₂). IR (KBr, cm⁻¹): 2102, 2047, 2025 [ν(C≡O)]; 1619 [ν(C=O)]. (Gef.: C, 56.98; H, 7.03; Ru, 13.43. C₇₀H₈₈Ru₂O₂₂ ber.: C, 56.67; H, 5.98; Ru, 13.62%; Molmasse 1483.6).

Allgemeine Vorschrift für die Cyclotrimerisierung der Alkine 2b, c, e–h mit 3c, e, g bzw. mit 3a

3 wird in überschüssigem **2** suspendiert und die Mischung langsam auf Reaktionstemperatur erhitzt [120 °C (**2b**), 160–180 °C (**2c, e–h**)]. Hierbei findet in-

Tabelle 1

Darstellung und Charakterisierung der Aromaten 4a–c, e–h

Aromat	Einwaage [mg (mmol)]	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	MS (<i>m/z</i>)	IR (cm^{-1} , C=C)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^a (ppm, CDCl_3)
4b [2]	12 (0.01)	3a 92	38	465 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) ^b		
	1496 (8.79)	2b				
	30 (0.03)	3b 98	38	510 (M^+) ^c	1447, 1413 ^d	133.9
	2655 (15.6)	2b				
4c	8 (0.01)	3a 86	gelb. Öl	594 (M^+) ^b	1466, 1425 ^d	133.9
	1303 (6.57)	2c				
	5 (0.004)	3c 43				
	1441 (7.27)	2c				
4e	11 (0.01)	3a 72	gelb. Öl	638 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_6$) ^b	1466, 1424 ^d	133.8
	1430 (6.32)	2e				
	9 (0.007)	3e 41				
	834 (3.69)	2e				
4f	14 (0.02)	3a 71	gelb. Öl	763 (M^+) ^b	1468, 1425 ^d	133.8
	1380 (5.43)	2f				
4g	11 (0.01)	3a 75	189	835 (M^+) ^b	1451, 1427 ^e	133.5
	1502 (5.40)	2g				
	18 (0.01)	3g 61				
	563 (2.02)	2g				
4h	30 (0.03)	3a 71	143	252 (M^+) ^c	1445, 1414 ^e	134.5, 131.2
	1383 (16.44)	2h				

^a arom. C. ^b FAB, 50 °C. ^c EI, 70 eV. ^d Film. ^e KBr.

nerhalb weniger min spontane Trimerisierung statt. Nach Abkühlen auf 20 °C wird das Reaktionsgemisch mit 5 ml 2 M wäbr. HCl und 10 ml Diethylether versetzt, die Etherphase abgetrennt und mit Wasser gewaschen [2,4]. Nach Trocknen über wasserfreiem Kieselgel wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Rohprodukte werden über basischem Aluminiumoxid filtriert (P3) und aus Methanol umkristallisiert bzw. mitteldrucksäulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Ethylacetat : n-Hexan = 1 : 7). Weitere Einzelheiten finden sich in Tabelle 1.

Massen-, IR-, NMR-Spektren, Mikroelementaranalysen und Mitteldruckchromatographie

Massenspektren: Varian MAT 711 A, Finnigan TSQ 70. IR-Spektren: FT-Spektrometer Bruker IFS 48. ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 und Bruker AC 250. Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106. Metallwertbestimmung: Spectrocolorimeter E 1009 der Fa. Metrohm, Meßwellenlänge λ 465 nm, Referenz H_2O . Mitteldruck-Säulenchromatographie: Lobar Fertigsäule Gr. B (310-25) Li-Chroprep Si 60 (40-63) (Fa. Merck), Duramat-Pumpe (Fa. CFG) sowie UV-Detektor Typ 6 mit Schreiber UA 5 und Multiplexer 1133 (Fa. ISCO).

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Verband der Chemischen Industrie e.V. danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der BASF-Aktiengesellschaft und der DEGUSSA AG sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E. Lindner, R. Fawzi und K. Pohmer, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) C13.
- 2 E. Lindner, R.M. Jansen, H.A. Mayer, W. Hiller und R. Fawzi, *Organometallics*, 8 (1989) 2355.
- 3 F.W. Grevels, J.G.A. Reuvers und J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4069.
- 4 E. Lindner, R.M. Jansen, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1403; E. Lindner, R.M. Jansen und E. Schauß, in R.B. King und J.J. Eisch (Hrsg.), *Organometallic Synthesis*, Elsevier, Amsterdam, 1988 Bd. 4, S. 138; E. Lindner, R.M. Jansen und H.A. Mayer, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1008.