

Journal of Organometallic Chemistry, 407 (1991) 115–124
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21473

Oligophosphan-Liganden

XXXII *. Katalytische Dimerisierung von 1-Alkinen zu linearen 1-En-3-inen an *cis*-Arylhydridoruthenium(II)Chelatkomplexen. Molekülstruktur von $(pp_3)RuH(C_6H_4CF_3-3)$ ($pp_3 = P(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3$)

L. Dahlenburg *, K.-M. Frosin, S. Kerstan und D. Werner

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 1. Oktober 1990)

Abstract

The complexes $L_4RuH(C_6H_5)$ with $L_4 = P(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3$, $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$, and $MeSi(CH_2PMe_2)_3/PMe_3$ all serve as catalysts for the dimerization of 1-alkynes, $RC\equiv CH$ ($R = C_6H_5$, $n-C_4H_9$, $t-C_4H_9$). The reaction proceeds to yield 1,4-disubstituted 1-en-3-yne, $RCH=CHC\equiv CR$, with varying *E/Z* stereoselectivities, presumably via intermediates containing 1-en-3-yn-2-yl ligands, $-C(C\equiv CR)=CHR$. The X-ray structure analysis of $(pp_3)RuH(C_6H_4CF_3-3)$ ($pp_3 = P(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3$) which is available from $(pp_3)RuCl_2$ by reduction with sodium amalgam in $C_6H_5CF_3$ but not from $(pp_3)RuH(C_6H_5)$ and $C_6H_5CF_3$ by transmetalation, is also reported.

Zusammenfassung

Die Komplexe $L_4RuH(C_6H_5)$ mit $L_4 = P(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3$, $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$ und $MeSi(CH_2PMe_2)_3/PMe_3$ dienen als Katalysatoren für die Dimerisierung von 1-Alkinen $RC\equiv CH$ ($R = C_6H_5$, $n-C_4H_9$, $t-C_4H_9$). Die Reaktion liefert 1,4-disubstituierte 1-En-3-ine $RCH=CHC\equiv CR$ mit unterschiedlichen *E/Z*-Stereoselektivitäten, wobei vermutlich Zwischenstufen mit 1-En-3-in-2-yl-Liganden $-C(C\equiv CR)=CHR$ durchlaufen werden. Die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes $(pp_3)RuH(C_6H_4CF_3-3)$ ($pp_3 = P(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3$) der aus $(pp_3)RuCl_2$ durch Reduktion mit Natriumamalgam in $C_6H_5CF_3$, nicht aber aus $(pp_3)RuH(C_6H_5)$ und $C_6H_5CF_3$ durch Ummetallierung zugänglich ist, wird gleichfalls beschrieben.

Einleitung

In vorausgegangenen Mitteilungen dieser Reihe berichteten wir über oxidative C–H-Additionen freier Kohlenwasserstoffe an das vom pp_3 -Chelatphosphan

* XXXI. Mitteilung: Lit. 1.

$P(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3$ koordinierte d^8ML_4 -Teilchen $(pp_3)Ru^0$, welches neben olefinischen und aktivierten aliphatischen C-H-Bindungen [2] insbesondere aromatische Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen [3,4] zu lösen und anzulagern vermag. Synthetische Anwendungen dieser Reaktionen setzen voraus, daß es gelingt, die Ru-H- und Ru-C-Bausteine der erhaltenen Arylhydride $(pp_3)RuH(Ar)$ zunächst so zu modifizieren, daß in weiteren Schritten eine Ablösung der zugehörigen Liganden als dann höher funktionalisiertes Molekül möglich wird. Da sich für Umwandlungen von Metall-H- und Metall-C-Bindungen nun insbesondere Einschubreaktionen ungesättigter Teilchen anbieten, haben wir in jüngster Zeit die Reaktivität ausgewählter Vertreter der von uns bislang erschlossenen Komplexfamilien $(pp_3)RuH(Ar)$ [3,4], $(np_3)RuH(Ar)$ ($np_3 = N(CH_2CH_2PPh_2)_3$) [5] und $(sip_3)(Me_3P)RuH(Ar)$ ($sip_3 = MeSi(CH_2PMe_2)_3$) [6] gegenüber CO_2 , CS_2 , Isocyanaten, Isothiocyanaten [7] und Alkinen untersucht. An dieser Stelle berichten wir über Ergebnisse, die bei der Umsetzung solcher Komplexe mit 1-Alkinen beobachtet wurden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft in trockenen Lösemitteln durchgeführt. Die IR-Spektren wurden auf Gitterspektrometern Perkin-Elmer 325 und 577 aufgenommen. Raman-Spektren wurden auf einem Gerät des Typs Jobin Yvon U 1000 gemessen. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stand das Bruker-Gerät AM 360 (360.13 MHz bei 1H , 90.56 MHz bei ^{13}C und 145.79 MHz bei ^{31}P) zur Verfügung. Die 1H - und ^{13}C -Verschiebungen wurden relativ zu einem internen TMS-Standard ermittelt. Zur Referenzierung der ^{31}P -Spektren diente H_3PO_4 als externer Standard. Positive δ -Werte zeigen Tieffeldverschiebungen an. Die Darstellung von $(pp_3)RuH(C_6H_5)$ (**1**) erfolgte wie in [4] beschrieben; zur Bildung von $(sip_3)(Me_3P)RuH(C_6H_5)$ (**3**) aus $(sip_3)(Me_3P)RuCl_2$ und Natriumamalgam in Benzol vgl. [6b]. Der np_3 -Ligand $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$ wurde in Abwandlung des aus der Literatur bekannten Verfahrens [8] aus handelsüblichem $[HN(CH_2CH_2Cl)_3]Cl$ (Aldrich) und $LiPPh_2$ (Molverhältnis 1/4, DME-Lösung) direct gewonnen, um das Arbeiten mit der freien Base $N(CH_2CH_2Cl)_3$ zu vermeiden [5].

$(np_3)RuH(C_6H_5)$ (**2**)

Eine Lösung von 840 mg (1.28 mmol) $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$ in 25 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur zu 1.15 g (1.20 mmol) $RuCl_2(PPh_3)_3$ in 250 ml des gleichen Lösemittels getropft. Nach 5 h unter Rückfluß wurde unter vermindertem Druck auf ein Restvolumen von ca. 30 ml eingengt und der Dichlorokomplex $(np_3)RuCl_2$ durch Fällen mit 25 ml Et_2O als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 910 mg (92%) isoliert. Gef.: C, 61.67; H, 5.14; N, 1.57. $C_{42}H_{42}Cl_2NP_3Ru$ (825.70) ber.: C, 61.10; H, 5.13; N, 1.70%. ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 28.5$ (d), 48.2 (t); $cis\text{-}^2J(PP) = 28.7$ Hz.

550 mg (0.67 mmol) des so erhaltenen Dichloroderivats wurden in ca. 200 ml Benzol mit einem aus 21.5 g Quecksilber und 150 mg (6.52 mmol) Natrium dargestellten Amalgam 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Seesand wurde im Vakuum bis zur Trockne eingengt, erneut in 150 ml Benzol aufgenommen und nochmals filtriert. Durch weitgehendes Abziehen des Lösemittels aus dem Filtrat ließ sich das Produkt, $(np_3)RuH(C_6H_5)$, als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 430 mg (78%) gewinnen. Gef.: C, 69.00; H, 5.64; N, 1.51.

$C_{48}H_{48}NP_3Ru$ (832.91) ber.: C, 69.22; H, 5.81; N, 1.68%. IR (KBr): 1830 cm^{-1} (RuH). 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -7.50$ (dt, $trans\text{-}^2J(PH) = 64.5$, $cis\text{-}^2J(P_2H) = 21.8$ Hz; RuH), 0.6–2.0 (m, CH_2), 5.0–6.8 (m, C_6H_5). ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 39.2$ (d), 44.8 (t); $cis\text{-}^2J(PP) = 16.8$ Hz.

(pp₃)RuH(C₆H₄CF₃-3) (4)

Entsprechend dem in [4] für die Darstellung verschiedener *methyl*substituierter Arylhydride des Typs $(pp_3)RuH(Ar)$ ($Ar = \text{Tolyl}$, *ortho*- and *meta*-Xylyl) beschriebenen Verfahren wurden 1.00 g (1.95 mmol) $(pp_3)RuCl_2$ mit einem aus 0.25 g (10.8 mmol) Na und 60 g Hg hergestellten Amalgam in 150 ml $C_6H_5CF_3$ reduziert (Siedehitze, 40 h). Nach Aufarbeitung wie bei 2 wurden ca. 250 mg (22%) Produkt erhalten. Gef.: C, 45.56; H, 6.97. $C_{22}H_{41}F_3P_4Ru$ (587.53) ber.: C, 44.98; H, 7.03%. IR (Nujol): 1822 cm^{-1} (RuH). 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -9.08$ (ddt, $trans\text{-}^2J(PH) = 83.4$, $cis\text{-}^2J(PH) = 20.2$, $cis\text{-}^2J(P_2H) = 28.5$ Hz; RuH), 7.01, 7.32, 8.06, 8.33 (je m, je 1 Aryl-H). ^{31}P -NMR (C_6D_6): AM₂X System mit $\delta(P_A) = 3.1$ (dt, *trans* C), $\delta(P_M) = -1.3$ (dd), $\delta(P_X) = -10.4$ (dt, *trans* H); $cis\text{-}^2J(P_A P_M) = 35.0$, $cis\text{-}^2J(P_A P_X) = 24.7$, $cis\text{-}^2J(P_M P_X) = 23.8$ Hz.

Röntgenstrukturanalyse von 4

Die kristallographischen Messungen wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer des Typs Syntex P2₁ bei 20 °C unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.07\text{ pm}$) durchgeführt. Die ungefähren Abmessungen des beim Abkühlen einer heißen Benzol-Lösung auf Raumtemperatur gewachsenen Einkristalls von 4 ($C_{22}H_{41}F_3P_4Ru$, 587.53) betragen $0.5 \times 0.3 \times 0.3\text{ mm}$. Er kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a\ 991.2(4)$, $b\ 2685.0(9)$, $c\ 1022.1(3)\text{ pm}$, $\beta\ 98.10(3)^\circ$, $V\ 2693 \cdot 10^6\text{ pm}^3$, $Z = 4$, $D_c\ 1.45\text{ g cm}^{-3}$ und $\mu\ 7.37\text{ cm}^{-1}$. Es wurden 8494 Intensitäten im $\theta/2\theta$ -scan bis zu $2\theta_{\max} = 60^\circ$ gesammelt. Der benutzte Datensatz umfaßte 7910 unabhängige Reflexe mit 5419 signifikanten Struktur Faktoren $|F_o| > 5\sigma(|F_o|)$. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Struktur wurde durch Patterson- und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen gelöst (SHELX 76 [20]). Das erhaltene Strukturmodell wurde nach Vollmatrix-LSQ-Methoden mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nicht-H-Atome verfeinert. Dabei wurde der CF₃-Substituent wegen Fehlordnung seiner Fluoratome als starre pyramidale Gruppe mit sechs halbbesetzten F-lagen (C–F 130 pm) ins Verfeinerungsschema einbezogen. Der Hydridoligand ließ sich nicht lokalisieren. Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen (C–H 96 pm) mit gemeinsamem isotropen Verhalten berücksichtigt. Für 286 Parameter konvergierte dieses Verfeinerungsschema bei $R = 0.057$ und $R_w = 0.058$ (Gewichtsetzung: $w = (\sigma^2 |F_o| + 0.001 \cdot |F_o|^2)^{-1}$). Tabelle 1 enthält die abschließenden Koordinaten und Temperaturfaktoren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54876, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Katalytische Dimerisierung von 1-Alkinen zu 1-En-3-inen

Die Katalysen wurden in Benzol-Lösungen der Komplexe 1–3 (10–20 ml; $c \approx 4\text{--}6 \cdot 10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$) an den Alkinen $C_6H_5C\equiv CH$, $n\text{-}C_4H_9C\equiv CH$ und $t\text{-}C_4H_9C\equiv CH$ (üblicherweise 0.2–0.4 M in C_6H_6) exemplarisch untersucht. Die

Tabelle 1

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{\text{äq}}^a$ (pp₃)RuH(C₆H₄CF₃-3) (4)

| Atom | x | y | z | $U_{\text{äq}}$ |
|--------------------|------------|------------|------------|-----------------|
| Ru | 0.05772(3) | 0.11026(1) | 0.31281(3) | 0.0357(3) |
| P(1) | 0.2310(1) | 0.1273(1) | 0.4796(1) | 0.0474(12) |
| P(2) | 0.1574(1) | 0.1565(1) | 0.1577(1) | 0.0534(13) |
| P(3) | 0.1601(1) | 0.0349(1) | 0.2814(1) | 0.0537(13) |
| P(4) | -0.0907(1) | 0.1660(1) | 0.3899(1) | 0.0461(11) |
| F(1a) ^b | -0.4590(5) | 0.1274(2) | -0.1926(4) | 0.271(45) |
| F(2a) ^b | -0.2540(5) | 0.1455(2) | -0.2106(4) | 0.182(34) |
| F(3a) ^b | -0.3651(5) | 0.1902(2) | -0.0916(4) | 0.182(31) |
| F(1b) ^b | -0.2597(5) | 0.1814(2) | -0.1373(4) | 0.131(21) |
| F(2b) ^b | -0.4647(5) | 0.1632(2) | -0.1193(4) | 0.122(19) |
| F(3b) ^b | -0.3536(4) | 0.1186(2) | -0.2383(4) | 0.102(14) |
| C(1) | -0.1230(5) | 0.0914(2) | 0.1792(5) | 0.048(4) |
| C(2) | -0.1726(6) | 0.1192(2) | 0.0656(6) | 0.058(6) |
| C(3) | -0.2993(6) | 0.1109(2) | -0.0121(6) | 0.059(5) |
| C(4) | -0.3817(6) | 0.0728(3) | 0.0202(6) | 0.069(7) |
| C(5) | -0.3358(6) | 0.0435(3) | 0.1267(7) | 0.070(7) |
| C(6) | -0.2119(5) | 0.0536(2) | 0.2024(6) | 0.059(6) |
| C(7) | -0.3454(5) | 0.1451(2) | -0.1310(4) | 0.090(10) |
| C(8) | 0.3983(5) | 0.1479(2) | 0.4414(6) | 0.063(6) |
| C(9) | 0.3894(6) | 0.1884(3) | 0.3348(7) | 0.078(8) |
| C(10) | 0.3422(6) | 0.1685(3) | 0.1961(7) | 0.070(7) |
| C(11) | 0.2851(6) | 0.0754(3) | 0.5935(6) | 0.064(6) |
| C(12) | 0.3329(6) | 0.0295(3) | 0.5299(7) | 0.073(7) |
| C(13) | 0.2236(7) | 0.0019(2) | 0.4341(7) | 0.075(7) |
| C(14) | 0.2095(6) | 0.1749(3) | 0.6036(7) | 0.071(7) |
| C(15) | 0.0662(7) | 0.1804(3) | 0.6387(6) | 0.078(8) |
| C(16) | -0.0290(7) | 0.2050(3) | 0.5342(6) | 0.071(7) |
| C(17) | 0.1544(9) | 0.1306(3) | -0.0113(6) | 0.094(9) |
| C(18) | 0.1038(7) | 0.2209(3) | 0.1155(7) | 0.077(7) |
| C(19) | 0.3116(7) | 0.0291(3) | 0.1979(8) | 0.091(9) |
| C(20) | 0.0564(8) | -0.0157(3) | 0.1977(8) | 0.091(9) |
| C(21) | -0.2324(6) | 0.1356(3) | 0.4534(8) | 0.078(8) |
| C(22) | -0.1821(7) | 0.2139(3) | 0.2875(7) | 0.082(8) |

^a $U_{\text{äq}} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3$. ^b Fehlgeordnete F-Atome, Besetzungsfaktor jeweils 0.5.

Dimerisierung von Phenylacetylen unter (np₃)RuH(Ar)-Katalyse wurde nach 12 h bei 50 °C abgebrochen; die entsprechenden Versuchsbedingungen bei Einsatz der pp₃- und sip₃-Verbindungen **1** und **3** sowie bei den Umsetzungen von n-C₄H₉C≡CH und t-C₄H₉C≡CH mit jedem der drei Rutheniumkomplexe betragen ca. 2 d bei 50 °C. Nach destillativer Entfernung des Lösemittels sowie des nicht umgesetzten Alkins und präparativer säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rückstandes an Kieselgel 60 mit Ether oder Methanol als Laufmittel wurden die in Tabelle 2 aufgeführten En-ine mit den dort ebenfalls angegebenen Ausbeuten isoliert.

Produktcharakterisierung

C₆H₅CH=CHC≡CC₆H₅. Gef.: C, 93.82; H, 5.96. C₁₆H₁₂ (204.27) ber.: C, 94.08; H, 5.92%. Raman: 1595, 1619 (sst, C=C), 2195 (sst, C≡C) cm⁻¹. *E*-Isomer; ¹H-NMR (Aceton-*d*₆): δ = 6.57 (d, -C≡C-CH=), 7.09 (d, C₆H₅CH=), *trans*-³J(HH) = 16.5 Hz. ¹³C-NMR (Aceton-*d*₆, ¹³C-¹H-korreliert): δ = 89.77, 92.25 (je -C≡C-), 108.95 (-C≡C-CH=), 124.43 (C_{ipso}-C≡C-), 137.34 (C_{ipso}-CH=), 142.33

Tabelle 2

Produktverteilung und Ausbeuten der von $(pp_3)RuH(C_6H_5)$ (1), $(np_3)RuH(C_6H_5)$ (2) und $(sip_3)(Me_3P)RuH(C_6H_5)$ (3) katalysierten Alkin-Reaktionen

| Reaktionssystem (Alkin/Komplex) | Produkt | Ausbeute (%) |
|------------------------------------|---|-----------------|
| $C_6H_5C\equiv CH/1$ | $C_6H_5CH=CHC\equiv CC_6H_5$ $E/Z \approx 95/5^a$ | 65 |
| $C_6H_5C\equiv CH/2$ | $C_6H_5CH=CHC\equiv CC_6H_5$ $E/Z > 95/5^b$ | 71 |
| $C_6H_5C\equiv CH/3$ | $C_6H_5CH=CHC\equiv CC_6H_5$ $E/Z \approx 71/29$ | 65 |
| $n-C_4H_9C\equiv CH/1$ | $n-C_4H_9CH=CHC\equiv CC_4H_9-n$ $E/Z < 5/95^c$ | 42 |
| $n-C_4H_9C\equiv CH/2$ | $n-C_4H_9CH=CHC\equiv CC_4H_9-n$ $E/Z < 5/95^c$ | 72 |
| $n-C_4H_9C\equiv CH/3$ | $n-C_4H_9CH=CHC\equiv CC_4H_9-n$ $E/Z \approx 50/50$ | 72 |
| $t-C_4H_9C\equiv CH/1$ | $t-C_4H_9CH=CHC\equiv CC_4H_9-t$ $E/Z > 95/5^b$ | 33 |

^a Z-Isomer ¹H-NMR-spektroskopisch gerade noch nachweisbar. ^b Z-Isomer ¹H-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. ^c E-Isomer ¹H-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar.

$(C_6H_5CH=)$; weitere Phenyl-C-Signale bei $\delta = 127.29, 129.23, 129.43, 129.65$ und 132.22 . Z-Isomer; ¹H-NMR (Aceton-*d*₆): $\delta = 5.99$ (d, $-C\equiv C-CH=$), 6.82 (d, $C_6H_5CH=$), $cis\text{-}^3J(HH) = 11.9$ Hz.

$n-C_4H_9CH=CHC\equiv CC_4H_9-n$. Gef.: C, 87.22; H, 11.69. $C_{12}H_{20}$ (164.29) ber.: C, 87.73; H, 12.27%. E-Isomer; ¹H-NMR (Aceton-*d*₆): $\delta = 5.32$ (d, $-C\equiv C-CH=$), 5.84 (dt, $-CH_2CH=$), $trans\text{-}^3J(HH) = 16.5$, $vic\text{-}^3J(HH) = 7.2$ Hz. Z-Isomer; ¹H-NMR (Aceton-*d*₆): $\delta = 5.54$ (d, $-C\equiv C-CH=$), 5.68 (dt, $-CH_2CH=$), $cis\text{-}^3J(HH) = 10.6$, $vic\text{-}^3J(HH) = 7.3$ Hz.

$E-t-C_4H_9CH=CHC\equiv CC_4H_9-t$. ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.19, 1.26$ (je s, je CH_3), 5.51 (d, $-C\equiv C-CH=$), 6.15 (d, $t-C_4H_9CH=$), $trans\text{-}^3J(HH) = 16.1$ Hz. ¹³C-NMR (C_6D_6): $\delta = 29.1, 31.0$ (je CH_3), $77.6, 104.0$ (je $-C\equiv C-$), 107.8 ($-C\equiv C-CH=$), 150.9 ($t-C_4H_9CH=$).

Ergebnisse und Diskussion

Bei Einwirkung monosubstituierter Alkine $HC\equiv CR$ ($R = C_6H_5, n-C_4H_9, t-C_4H_9$) auf benzolische Lösungen der Arylhydridokomplexe 1–3 werden die nach Schema 1 denkbaren Ru–H-Additionssprodukte $cis\text{-}L_4Ru(CH=CHR)(C_6H_5)$ oder die aus diesen durch C–C-verknüpfende reduktive Eliminierung hervorgehenden Styryl-Derivate $C_6H_5CH=CHR$ nicht beobachtet. Auch eine Bildung komplexer Alkinylareyle $cis\text{-}L_4Ru(C\equiv CR)(C_6H_5)$ bzw. der aus ihnen ableitbaren Sekundärprodukte $C_6H_5C\equiv CR$ findet nicht statt. Vielmehr werden die Alkine unter Metallkatalyse langsam (12–48 h bei 50 °C) zu, 1,4-disubstituierten 1-En-3-inen umgesetzt (Schema 1).

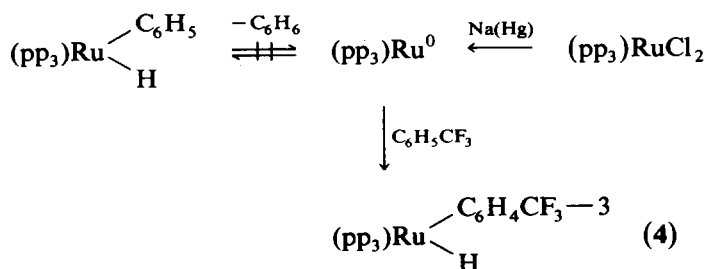
Derartige nichtoxidative "Kopf–Kopf"-Verknüpfungen von 1-Alkinen nach Straus [9] werden konventionell unter Cu^+ -Katalyse in Eisessig durchgeführt und zeigen unter diesen Bedingungen bei vergleichbaren Ausbeuten ähnliche Streuungen der *E/Z*-Stereoselektivität wie in Tab. 2 für die von den Rutheniumkomplexen 1–3 katalysierten Reaktionen angegeben; z.B. $E/Z \approx 75/25$ für $R = C_6H_5$ und $E/Z >$

95/5 für $R = t\text{-C}_4\text{H}_9$ [10]. Als wirksame metallorganische Katalysatoren für die Dimerisierung von 1-Alkinen haben sich insbesondere Phosphankomplexe von Rhodium(I), z.B. $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [11] und $\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_3$ [12], erwiesen, die in aller Regel allerdings neben den "von Kopf zu Kopf" verknüpften 1,4-disubstituierten linearen 1-En-3-inen auch die isomeren 2,4-disubstituierten "Kopf-Schwanz"-Dimeren $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{C}\equiv\text{CR}$ produzieren. Die Bildung solcher Verzweigungsprodukte wird bei $\text{L}_4\text{Ru}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Katalyse in keinem Fall beobachtet [13*]—ebensowenig die Konvertierung zu Butatrien-Derivaten $\text{RCH}=\text{C}=\text{C}=\text{CHR}$, die z.B. für $R = t\text{-C}_4\text{H}_9$ unter $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -Katalyse dokumentiert ist [14].

Aus den Katalyse-Ansätzen lassen sich die Metallverbindungen 1–3 unverändert zurückerhalten. Bei Reaktionsführung in C_6D_6 -Lösung wird kein Austausch zwischen 1 und dem deuterierten Lösemittel unter Bildung von $(\text{pp}_3)\text{Ru}(\text{D})(\text{C}_6\text{D}_5)$ beobachtet, was zeigt, daß die Verknüpfung der Alkine in der Koordinationssphäre weitgehend intakter Arylhydridoruthenium(II)-Komplexe und nicht etwa an arenfreien L_4Ru^0 -Komplexrümpfen erfolgt. Zu einem ganz entsprechenden Resultat führen Versuche, die Komplexe 1 und 3 mit elektronenziehend substituierten C-H-acideren Aromaten ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$) zu äquilibrieren: Ummetallierungen zwischen Lösemittel und gelöstem Phenylhydrid laufen auch in diesen Systemen selbst bei ca. 100°C nicht ab, so daß zur C-H-spaltenden oxidativen Addition solcher Substrate ähnlich wie bei der Aktivierung von Toluol und Xylole [4] eine reduktive Freisetzung der unterkoordinierten Fragmente L_4Ru^0 —z.B. aus $(\text{pp}_3)\text{RuCl}_2$ und $\text{Na}(\text{Hg})$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ —erforderlich ist. Das gemäß Schema 2 dabei gebildete metallorganische Derivat erweist sich nach Auskunft der Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1) als *meta*-C-H-Spaltungsprodukt $(\text{pp}_3)\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}3)$ (4).

Angesichts der koordinativen Sättigung der Arylhydride 1–3 wie auch in Anbetracht des langsamen Verlaufs der Dimerisierungen werden als katalytisch wirksame Teilchen Ru^{II} -Komplexfragmente mit dissoziierten Phosphan-Funktionen angenommen, die durch oxidative Addition des jeweiligen Alkins den Katalysezyklus einzuleiten vermögen (Schema 3).

Für die zu Gemischen 1,4- und 2,4-disubstituierter 1-En-3-ine $\text{RCH}=\text{CHC}\equiv\text{CR}$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{C}\equiv\text{CR}$ führende Dimerisierung von 1-Pentin und einigen seiner höheren Homologen an $\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_3$ konnten Vinogradov et al. kürzlich nachweisen, daß die C-C-Verknüpfung der Alkine in diesen Fällen über isolierbare thermo-



Schema 2.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

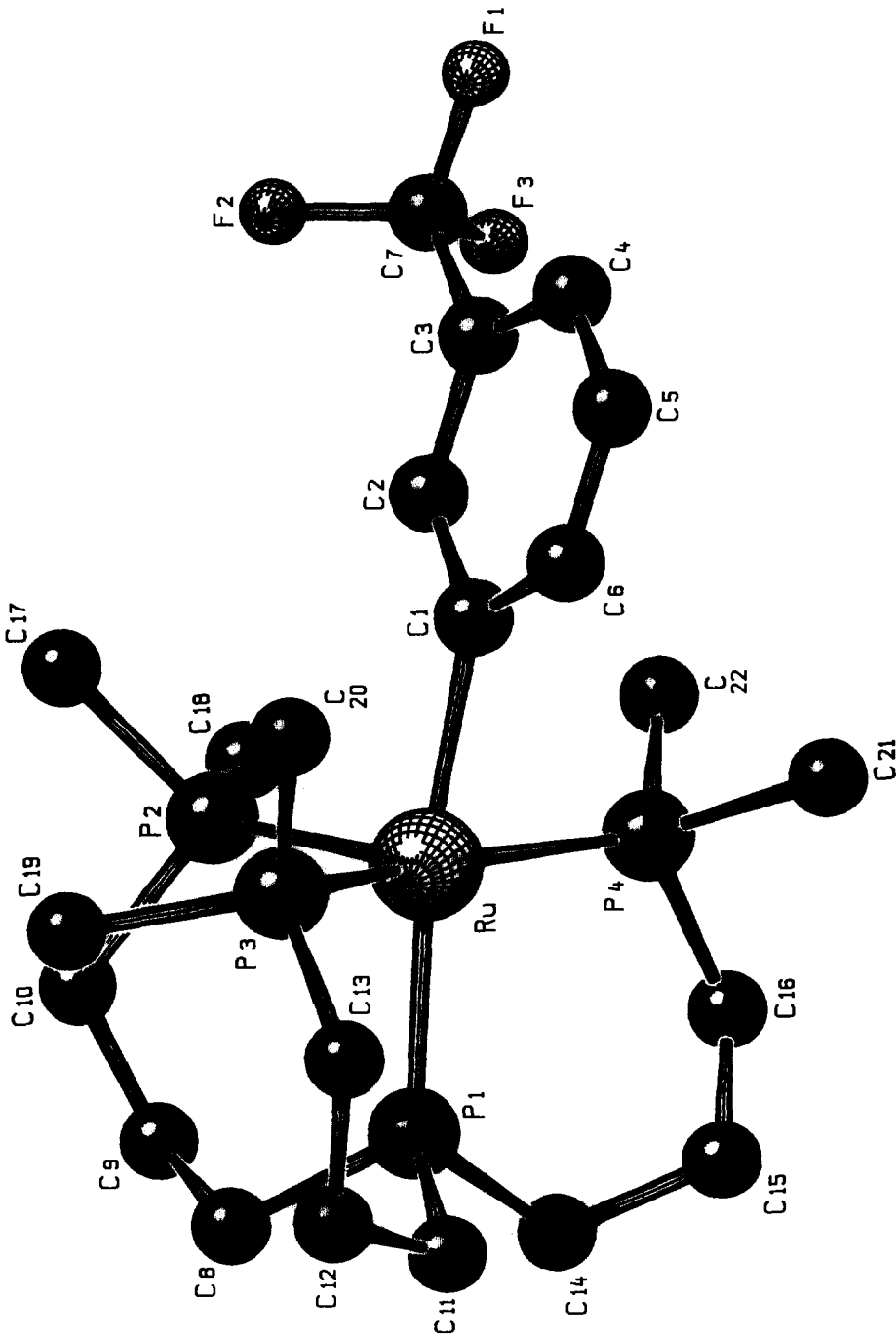
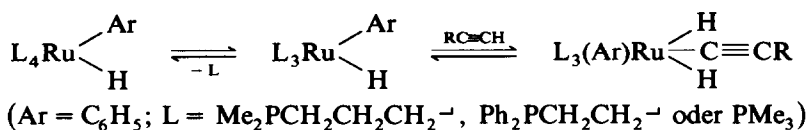


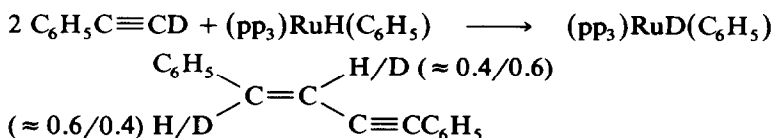
Fig. 1. Molekülmodell von $(pp_3)RuH(C_6H_4CF_3-3)$ [21] ohne Berücksichtigung der H-Atome. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Ru-P(1), 228.9(2); Ru-P(2), 234.0(2); Ru-P(3), 231.3(2); Ru-P(4), 230.7(2); Ru-C(1), 215.4(5); P(1)-Ru-P(2), 93.11(7); P(1)-Ru-P(3), 88.86(7); P(1)-Ru-P(4), 93.65(6); P(1)-Ru-C(1), 171.4(1); P(2)-Ru-P(3), 97.79(7); P(2)-Ru-P(4), 103.71(6); P(2)-Ru-C(1), 95.0(1); P(3)-Ru-P(4), 158.17(7); P(3)-Ru-C(1), 92.8(2); P(4)-Ru-C(1), 81.7(2).



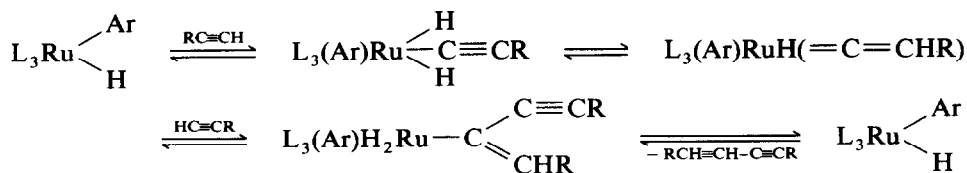
Schema 3.

labile Alkylvinyl-Derivate *mer,cis*-L₃RhCl(CH=CHR)(C≡CR) bzw. *mer,cis*-L₃RhCl[CH(R)=CH₂](C≡CR) verläuft, die ihrerseits durch RC≡CH-Insertion in die Rh-H-Bindungen vorgeschalteter Alkylhydride L₃RhCl(H)(C≡CR) entstehen [12]. Dieser erstmals von Hagihara et al. [15] vorgeschlagene Reaktionsweg kann für die hier beschriebene Ru-katalysierte Alkin-Verknüpfung wegen ihrer schwankenden *E/Z*-Stereoselektivitäten (Tabelle 1) allerdings nicht zutreffen, denn Einschubreaktionen von 1-Alkinen in Ru-H-Bindungen sind aus Sicht der gebildeten Vinylprodukte als *cis*-Hydrometallierungen der C≡C-Dreifachbindung aufzufassen [16,17] und erzwingen somit—wie im übrigen von Vinogradov auch für die Rh^I-katalysierte Verknüpfungsreaktion beobachtet [12]—einen stereospezifisch zu *E*-RCH=CHC≡CR-“Kopf-Kopf“-Dimeren führenden Katalysezyklus.

Das Ergebnis eines mit Hilfe von monodeutertem Phenylacetylen unter stöchiometrischen Bedingungen vorgenommen Markierungsversuchs steht im Einklang mit den stereochemischen Aussagen: In dem aus einer 2:1-Umsetzung von C₆H₅C≡CD mit Komplex 1 in C₆D₆ nach Schema 4 isolierten *E*-konfigurierten 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in verteilt sich der ursprünglich hydridische Wasserstoff von 1 prozentual im ungefähren Verhältnis (60 ± 5)/(40 ± 5) auf die Positionen 1 und 2 des Moleküls (durch NMR-Integration relativ zu den 10 Phenyl-Wasserstoffatomen). Die demzufolge mit einem D-Anteil von ca. 60% nur sehr *unvollständige* Deuterierung der En-in-Verknüpfungsstelle läuft einer Anlagerung des zweiten Moleküls C₆H₅C≡CD an die Ru-H- oder Ru-D-Bindung eines im Sinne von Schema 3 primär entstandenen Alkin-Adduktes L₃(Ar)Ru(H)(D)(C≡CC₆H₅) zuwider, denn reduktive En-in-Eliminierung aus einem auf diesem Wege gebildeten Alkylvinyl-Komplex L₃(Ar)Ru(D)(*E*-CD=CHC₆H₅)(C≡CC₆H₅) oder L₃(Ar)Ru(H)(*E*-CD=CDC₆H₅)(C≡CC₆H₅) hätte zur *vollständigen* Markierung des Produktes an der Nahtstelle zwischen En- und In-Funktion Anlaß geben müssen. Da das Ergebnis des Deuterierungsexperiments auch ein Alkin/Ru-C-Insertionsprodukt L₃(Ar)Ru(H)(D)[C(C₆H₅)=CD-C≡CC₆H₅] als produkt-eliminierenden Zwischenkomplex [18*] ausschließt, bevorzugen wir für diese Stufe der katalytischen Dimerisierung von 1-Alkinen an Arylhydridoruthenium(II)-Komplexen ein 1-En-3-in-2-yl-Derivat, L₃(Ar)Ru(H)₂[C(C≡CR)=CHR]. Ein eng verwandter Komplex, Ru[C(C≡CC₆H₅)=CHC₆H₅](O₂CCF₃)(CO)(PPh₃)₂, wurde bereits von Robinson et al. aus Phenylacetylen und Ru(O₂CCF₃)₂(CO)(PPh₃)₂ erhalten [16]. Der En-in-yl-Ligand kann



Schema 4.



Schema 5.

sich durch Alkin-C-H-Addition an die Ru=C-Doppelbindung einer vorgelagerten Vinyliden-Stufe bilden, die ihrerseits aus einem wiederum vorausgehenden Alkinylhydrid durch 1 → 3-Wasserstoffübergang zugänglich ist [19] (s. Schema 5).

Ein solcher Reaktionsweg vermag zu erklären, daß in dem aus 1 und zwei Äquivalenten $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CD}$ erhaltenen Reaktionsprodukt beide En-Kohlenstoffatome teilweise deuteriert sind, und läßt weiterhin die Möglichkeit der Bildung von Z-En-inen offen, da sie Sequenz "Alkinylhydrid, Vinyliden-Komplex, 1-En-3-in-2-yl-Derivat" nach unserem Dafürhalten nicht notwendigerweise stereospezifisch durchlaufen werden muß.

Dank

Unser Dank gilt der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- 1 L. Dahlenburg und B. Pietsch, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 199.
- 2 M. Antberg und L. Dahlenburg, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C67.
- 3 M. Antberg, L. Dahlenburg, K.-M. Frosin und N. Höck, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 859.
- 4 L. Dahlenburg und K.-M. Frosin, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 865.
- 5 D. Werner, Dissertation, Universität Hamburg, 1989.
- 6 (a) S. Kerstan, Dissertation, Universität Hamburg, 1990; (b) L. Dahlenburg, K.-M. Frosin und S. Kerstan, *J. Organomet. Chem.*, Zur Veröffentlichung angenommen.
- 7 C. Becker, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1990.
- 8 L. Sacconi und I. Bertini, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5443.
- 9 F. Straus, *Liebigs Ann. Chem.*, 342 (1905) 190.
- 10 E.V. Dehmlow, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 815.
- 11 H.-A. Schäfer, R. Marcy, T. Rüping und H. Singer, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 17 und dort zitierte Literatur.
- 12 I.P. Kovalev, K.V. Yevdakov, Yu.A. Strelenko, M.G. Vinogradov und G.I. Nikishin, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 139 und dort zitierte Literatur.
- 13 Eine zu teilweisem Alkin-Verlust führende Nebenreaktion (ca. 15%, gemessen als Differenz zwischen isolierten Produkt- und zurückgewonnenen Edukt-Mengen) besteht in der Bildung nicht näher charakterisierter brauner Rückstände, möglicherweise also höherer Oligomere, die z.B. im Reaktionssystem $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}/\text{OsH}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ als Hauptprodukte beobachtet werden [16].
- 14 H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 841.
- 15 Y. Tohda, K. Sonogashira und N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, 110 (1976) C53.
- 16 A. Dobson, D.S. Moore, S.D. Robinson, M.B. Hursthouse und L. New, *Polyhedron*, 4 (1985) 1119.
- 17 H. Werner, U. Meyer, K. Peters und H.G. von Schnering, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 2097.
- 18^h Alkin-Oligomerisierungen auf dem Wege der $\text{RC}\equiv\text{CH}/\text{M}-\text{H}$ -Insertion wurden z.B. vorgeschlagen in: H. Singer und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Sect. A*, (1968) 849.
- 19 A. Höhn, H. Otto, M. Dziallas und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 852.
- 20 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, a Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976.
- 21 E. Keller, *SCHAKAL*, ein Fortran-Program für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Freiburg, 1981.