

# H – C-Bindungsspaltungen durch ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)bis-(trioorganophosphan)rutheniumorganyl-Komplexe

Herbert Lehmkuhl\*, Marita Bellenbaum, Jürgen Grundke, Heiko Mauermann und Carl Krüger \*)

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 30. März 1988

Ruthenium(II)-Komplexe des Typs  $\text{Cp}(\text{Me}_n\text{Ph}_{3-n}\text{P})_2\text{RuR}$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3$  [ $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ : **14** ( $n = 0$ ), **16** ( $n = 1$ );  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_5$ : **17** ( $n = 0$ ), **19** ( $n = 1$ ), **21** ( $n = 2$ )] und  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$  [ $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ : **23** ( $n = 0$ ), **25** ( $n = 1$ ), **27** ( $n = 2$ ) **28** ( $n = 3$ );  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_5$ : **32** ( $n = 1$ ), **34** ( $n = 2$ ), **36** ( $n = 3$ )] wurden aus den entsprechenden Rutheniumchloriden und Alkylolithium oder -magnesiumchlorid dargestellt. Von den Methylkomplexen mit mindestens einem Phenylrest im Phosphanliganden reagieren **17** schon bei  $20^\circ\text{C}$  und **14**, **19** bzw. **21** beim Erwärmen durch intramolekulare H – C(Phenyl)-Bindungsspaltung unter Methan-Eliminierung zu den *ortho*-Metallierungsprodukten  $\text{Cp}(\text{Me}_n\text{Ph}_{3-n}\text{P})[\text{Me}_n\text{Ph}_{2-n}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{P})\text{Ru}$  **15**, **18**, **20** bzw. **22**. Die Neopentylruthenium-Komplexe **23**, **25**, **32**, **34** und **36** reagieren intermolekular mit Benzol durch H – C(Benzol)-Bindungsspaltung und Neopentan-Eliminierung zu den Phenylruthenium-Verbindungen **24**, **26**, **33**, **35** und **37**. Mit  $[\text{D}_6]$ Benzol geben der  $\text{Me}_3\text{P}$ -Komplex **36** sowie  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Me}_3\text{P})(\text{Ph}_3\text{P})\text{RuCH}_2\text{CMe}_3$  (**30**) die  $[\text{D}_5]$ Phenylkomplexe **37** bzw. **31** und  $[\text{D}_1]$ Neopentan, während bei der Reaktion von **23**, **25**, **32** und **34** die  $[\text{D}_5]$ Phenylverbindungen **24**, **26**, **33** und **35** sowie nicht-deutrieretes Neopentan entstehen. Der Phenylkomplex **24** sowie die Rutheniumverbindungen mit Benzyl- (**39**) und *p*-Tolylrest (**40**) reagieren mit Toluol zum Gleichgewichtsgemisch der *m*- und *p*-Tolylkomplexe **38** und **40**. H – C(Aromat)-Bindungsspaltungen durch Neopentylruthenium-Komplexe erfolgen auch mit anderen Aromaten (Brombenzol, Naphthalin). Bei **36** erfolgt selektive Bindungsspaltung in *meta*-Stellung zum Substituenten zu **42** bzw. **43**. Bei Styrol wird durch **36** dagegen die vinyliche  $1(E)$ -H – C-Bindung unter Bildung von **44** angegriffen, und mit Ethylen entsteht der  $(\eta^2\text{-Ethylen})\text{vinylruthenium}$ -Komplex **45**, der beim Erwärmen – nach Ethylen-Insertion in die Vinyl – Ru-Bindung – zur  $\eta^3\text{-1-Methylallyl}$ verbindung **46** isomerisiert. – Gegenüber H – C-Bindungsspaltungen sind die  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}$ -Komplexe reaktiver als diejenigen mit  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Rest, und in beiden Komplexreihen nimmt die Reaktivität mit zunehmender Basizität des Phosphanliganden ab. – Von  $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Me}_3\text{P})\text{RuCH}_2\text{CMe}=\text{CH}_2$  (**13**) wird die Kristallstruktur beschrieben.

## H – C Bond Cleavage by ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)bis(trioorganylphosphine)ruthenium Organyl Complexes

Ruthenium(II) complexes of the type  $\text{Cp}(\text{Me}_n\text{Ph}_{3-n}\text{P})_2\text{RuR}$  with  $\text{R} = \text{CH}_3$  [ $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ : **14** ( $n = 0$ ), **16** ( $n = 1$ );  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_5$ : **17** ( $n = 0$ ), **19** ( $n = 1$ ), **21** ( $n = 2$ )] and  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$  [ $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ : **23** ( $n = 0$ ), **25** ( $n = 1$ ), **27** ( $n = 2$ ), **28** ( $n = 3$ );  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_5$ : **32** ( $n = 1$ ), **34** ( $n = 2$ ), **36** ( $n = 3$ )] have been prepared from the appropriate ruthenium chloride and alkylolithium or alkylmagnesium chloride. Of the methyl complexes having at least one phenyl group in the phosphane ligand, **17** reacts at  $20^\circ\text{C}$  and **14**, **19**, and **21** upon warming by intramolecular H – C(phenyl) bond cleavage and elimination of methane to give the *ortho*-metallated products  $\text{Cp}(\text{Me}_n\text{Ph}_{3-n}\text{P})[\text{Me}_n\text{Ph}_{2-n}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{P})\text{Ru}$  **15**, **18**, **20**, and **22**. The neopentyl ruthenium complexes **23**, **25**, **32**, **34**, and **36** react in an intermolecular manner with benzene by H – C(benzene) bond cleavage and elimination of neopentane to give the phenylruthenium compounds **24**, **26**, **33**, **35**, and **37**. Whereas the  $\text{Me}_3\text{P}$ -complex **36** as well as  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Me}_3\text{P})(\text{Ph}_3\text{P})\text{RuCH}_2\text{CMe}_3$  (**30**) react with  $[\text{D}_6]$ benzene to give  $[\text{D}_1]$ neopentane and the  $[\text{D}_5]$ phenyl complexes **37** and **31**, the complexes **23**, **25**, **32**, and **34** react to give undeuterated neopentane and the  $[\text{D}_5]$ phenyl compounds **24**, **26**, **33**, and **35**. The phenyl complex **24** and the ruthenium compounds having benzyl (**34**) or *p*-tolyl groups (**40**) react with toluene to give an equilibrium mixture of the *m*- and *p*-tolyl complexes **38** and **40**. H – C(arene) bond cleavage is also observed with other aromatic compounds such as phenyl bromide or naphthalene. In the case of **36** bond cleavage occurs selectively in the position *meta* to the substituent to give **42** and **43**. Styrene, in contrast, reacts with **36** with cleavage of the vinylic  $1(E)$ -H – C bond to give **44**, while ethylene reacts to give the  $(\eta^2\text{-ethylene})\text{vinylruthenium}$  complex **45**, which upon warming isomerizes with ethylene insertion into the vinyl – Ru bond to give the  $\eta^3\text{-1-methylallyl}$  compound **46**. – In the H – C bond cleavage reaction,  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}$  complexes are more reactive than the corresponding systems with a  $\text{C}_5\text{H}_5$  group, and in both series the reactivity decreases with increasing basicity of the phosphine ligand. – The crystal structure analysis of  $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Me}_3\text{P})\text{RuCH}_2\text{CMe}=\text{CH}_2$  (**13**) is described.

Anschließend an die Arbeiten über Synthese und Eigenschaften von Rutheniumkomplexen des Typs  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_3\text{P})(\text{L})\text{RuX}$  ( $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$ ;  $\text{X} = \text{H}$ , Alkyl, Aryl, 1- bis 4-Alkenyl)<sup>1–3</sup> ( $\text{L} = \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ;  $\text{X} = \text{H}$ , Me, Et, Pr)<sup>1,4,5</sup> ( $\text{L} = 1\text{-Alken}$ ;  $\text{X} = \text{H}$ )<sup>1,4,5</sup> [ $\text{L} = \text{Ph}_2\text{P}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)$ ;  $\text{X} = \text{H}$ ]<sup>4,5</sup>) wurden jetzt bei diesen Verbindungen der Cyclopentadienylrest und die Phosphanliganden variiert. Wir wollten feststellen, wie eine Substitution des  $\text{C}_5\text{H}_5$ - durch den elektronenreichen  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Rest und/oder der Ersatz von

Phenyl- durch Methylgruppen in Phosphanliganden die Eigenschaften dieser Komplexe verändern. Erste Teilergebnisse dieser Untersuchungen wurden kürzlich mitgeteilt<sup>6</sup>.

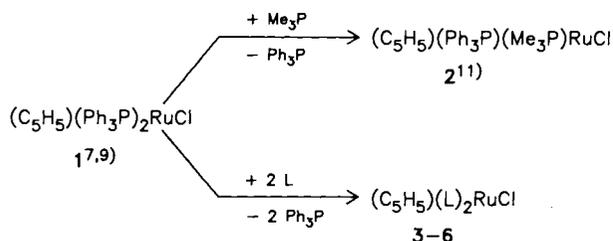
## Chlorokomplexe mit $\text{Cp}(\text{L})_2\text{Ru}$ -Rumpf

Ausgangsstoffe zur Darstellung der Organoruthenium-Verbindungen des Typs  $\text{Cp}(\text{L})_2\text{RuR}$  waren die entsprechenden Chlororuthenium-Komplexe  $\text{Cp}(\text{L})_2\text{RuCl}$  **1–7**, **9–11** mit  $\text{C}_5\text{H}_5$ - oder  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden und den Phosphanen  $\text{Me}_n\text{Ph}_{3-n}\text{P}$  ( $n = 0$  bis 3), dem bidentaten  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  sowie der Kombination zweier Phosphane ( $\text{L}^1 = \text{Me}_3\text{P}$ ,

\*) Röntgenstrukturanalyse.

$L^2 = Ph_3P$ ). Die Verbindungen 2–6 mit  $C_5H_5$ -Rest wurden aus dem gut zugänglichen 1<sup>7)</sup> durch bekannten Ligandenaustausch von  $Ph_3P$  gegen andere Phosphane dargestellt<sup>8)</sup>, s. Schema 1.

Schema 1



3<sup>8)</sup>: L = MePh<sub>2</sub>P

4<sup>8)</sup>: L = Me<sub>2</sub>PhP

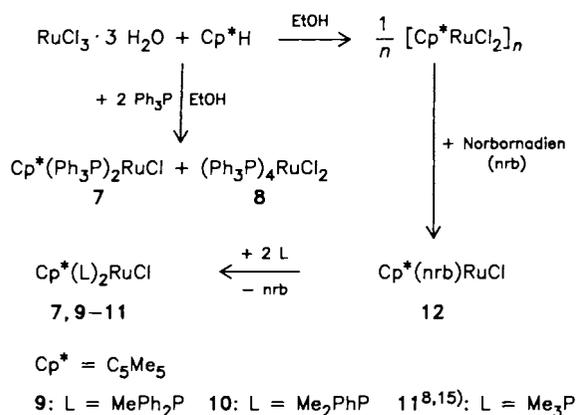
5<sup>8,10,11)</sup>: L = Me<sub>3</sub>P

6<sup>8,10,12)</sup>:  $\text{L} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  (dppe)

Bei den Versuchen zur Darstellung entsprechender  $(C_5Me_5)(L)_2Ru$ -chloride konnten wir die von Treichel et al.<sup>8)</sup> für 7 erzielten Ausbeuten von 77% bei der Umsetzung von  $RuCl_3 \cdot nH_2O$ <sup>13)</sup> mit  $C_5Me_5H$  und  $Ph_3P$  in Ethanol auch nicht annähernd erreichen. Wir erhielten stets Mischungen von 7 und  $(Ph_3P)_4RuCl_2$  (8)<sup>14,15)</sup>. Das durch <sup>31</sup>P-NMR im 1. Kristallisat bestimmte Molverhältnis beider Verbindungen betrug bei verschiedenen Ansätzen 2:1–6:1. Daraus isolierten wir 7 mit maximal 23% Ausbeute.

Als günstiger für die Darstellung von 7, 9–11 erwies sich folgende Verfahrensweise: Nach Suzuki et al.<sup>16)</sup> erhält man bei der Umsetzung von  $RuCl_3 \cdot nH_2O$  mit Pentamethylcyclopentadien in Ethanol in guten Ausbeuten  $[Cp^*RuCl_2]_n$ . Der Assoziationsgrad  $n$  ist offensichtlich unterschiedlich, abhängig von der Herkunft des  $RuCl_3 \cdot nH_2O$  und vom Lösungsmittel (Methanol<sup>15,16)</sup>, Ethanol<sup>15,16)</sup>, 2-Propanol<sup>16)</sup>). Das in Ethanol erhaltene Produkt reagiert glatt mit Norbornadien zu 12<sup>16)</sup> und dieses dann mit Triorganophosphanen zu den Komplexen 7, 9–11 in 60proz. bis quantitativen Ausbeuten. Zur Darstellung von 7 ist die Isolierung von 12 nicht notwendig. Erhitzt man  $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$  mit  $Ph_3P$  (1:2.5) in Ethanol 14 h in Gegenwart einer katalytischen Menge

Schema 2



Norbornadien (10–15 mol-%), so kann 7 mit 62% Ausb. isoliert werden, s. Schema 2.

### Organylkomplexe mit $Cp(L)_2Ru$ -Rumpf

In dieser Klasse von Verbindungen ist weitaus am meisten über  $(C_5H_5)(Ph_3P)_2Ru$ -organyl-Komplexe bekannt.

Die thermisch sehr stabilen Methyl<sup>9a)</sup>- und Benzylverbindungen<sup>17)</sup> reagieren in siedendem Decalin (ca. 195°C) unter rascher Abspaltung von Methan bzw. Toluol zu 15<sup>18,19)</sup>, bei dem ein *o*-H-Atom am Phenylrest eines der beiden  $Ph_3P$ -Liganden intramolekular durch die  $Cp(Ph_3P)Ru$ -Gruppe substituiert ist. Wir fanden, daß die Methylruthenium-Verbindung 14 bereits bei 100°C in Toluol in 6 h quantitativ zu 15 reagiert. Der Vinylruthenium-Komplex<sup>2)</sup> bildet bei ca. 120°C unter Abspaltung von Ethylen ebenfalls 15. In etwa gleicher Menge entsteht  $Cp(Ph_3P)Ru(\eta^3\text{-crotyl})$  durch Insertion des Ethylens in die Vinyl–Ru-Bindung<sup>2,6)</sup> noch nicht umgesetzter Vinylruthenium-Verbindung und anschließende Isomerisierung. Die Komplexe mit  $\beta$ -H-Atome enthaltenden Alkylresten spalten bei 60–80°C einen  $Ph_3P$ -Liganden ab und lagern sich dann unter  $\beta$ -H-Eliminierung in die entsprechenden  $(C_5H_5)(Ph_3P)RuH(\eta^2\text{-1-alken})$ -Komplexe um<sup>1)</sup>. Aus den Alkylrutheniumverbindungen (Alkyl = Me, Et, Pr, *iso*-Bu) bilden sich in Gegenwart überschüssigen Ethylens (50–150 bar) bei 70–100°C nach Abdissoziation eines  $Ph_3P$ -Liganden die entsprechenden Alkyl( $\eta^2$ -ethylen)ruthenium-Verbindungen  $(C_5H_5)(Ph_3P)(H_2C=CH_2)Ru-R$ <sup>4,5)</sup>. Ausgehend vom Phenylruthenium-Komplex wird unter gleichen Bedingungen durch Ethylen-Insertion in die Phenyl–Ru-Bindung und anschließende  $\beta$ -H-Eliminierung  $(C_5H_5)(Ph_3P)(PhCH=CH_2)RuH$  erhalten<sup>4,5)</sup>.

Die Koordinationsgeometrie am Ru-Atom in Verbindungen  $(C_5H_5)L^1L^2RuX$  ist bezüglich des Mittelpunktes des Cp-Restes und der Liganden  $L^1$ ,  $L^2$  und X verzerrt tetraedrisch. Von den beiden Chlorokomplexen 1<sup>11,20)</sup> und 5<sup>11)</sup> sind die Molekülstrukturen bekannt<sup>21)</sup>. Beide Verbindungen unterscheiden sich im Grad der durch die sterischen Gegebenheiten der Phosphanliganden bedingten Verzerrung. Beim  $\eta^1$ -Methallylruthenium-Komplex 13<sup>3)</sup>, Gleichung (1), von dem jetzt eine Kristallstrukturanalyse vorgelegt wird, ist die

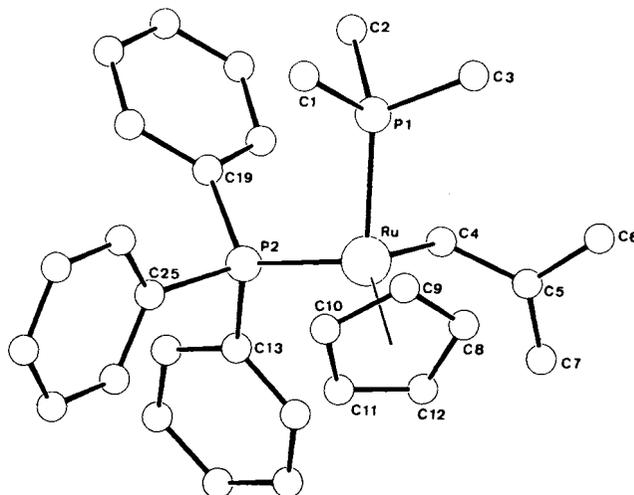


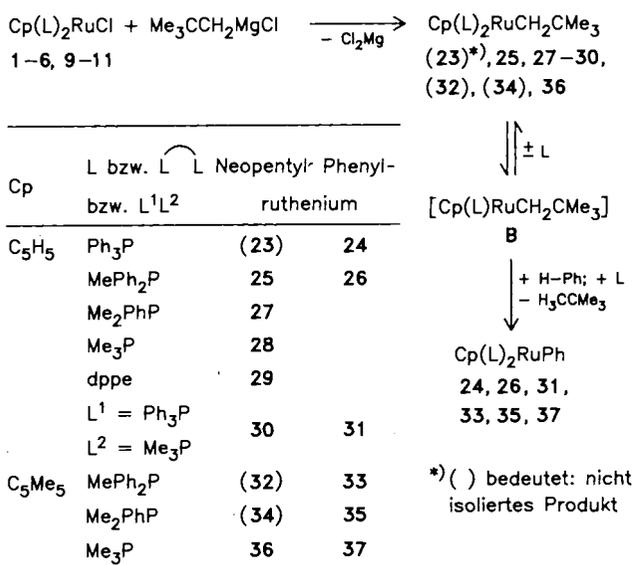
Abb. 1. Molekülstruktur von 13



### C–H-Bindungsspaltung bei Benzol durch $\text{Cp}(\text{L})_2\text{RuCH}_2\text{CMe}_3$ und ähnliche Verbindungen

Die *ortho*-Metallierung bei den Methylruthenium-Komplexen **14**, **17**, **19** und **21** ist offensichtlich das Ergebnis einer intramolekularen C–H-Bindungsspaltung am Phenylrest des Phosphanliganden im koordinativ und elektronisch ungesättigten Intermediat **A** (Schema 4). Es wurde jedoch bereits erwähnt, daß bei der Umsetzung von **1** mit Neopentylmagnesiumchlorid in Benzol der Phenylruthenium-Komplex **24** erhalten wird. Wir schließen daraus, daß auch intermolekulare C–H-Bindungsspaltungen, z. B. bei Benzol, möglich sind. Ersetzt man in **1**  $\text{Ph}_3\text{P}$  durch die Liganden  $\text{MePh}_2\text{P}$ ,  $\text{Me}_2\text{PhP}$ ,  $\text{Me}_3\text{P}$  oder durch das bidentate  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ , so lassen sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen die Neopentylruthenium-Verbindungen **25**, **27**–**29** (Schema 5) isolieren. Gleiches gilt bei Ersatz nur eines  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Liganden in **1** durch  $\text{Me}_3\text{P}$  zu **2**. Die Umsetzung mit Neopentylmagnesiumchlorid gibt **30** mit 88% Ausbeute. Von den genannten Neopentylruthenium-Verbindungen reagieren **25** ab  $60^\circ\text{C}$  und **30** bei ca.  $70^\circ\text{C}$  mit Benzol quantitativ zu den Phenylkomplexen **26** bzw. **31** und Neopentan. **27** bleibt bei  $80^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  während 3 d unverändert, und **28**, **29** sind bis mindestens  $120^\circ\text{C}$  stabil.

Schema 5

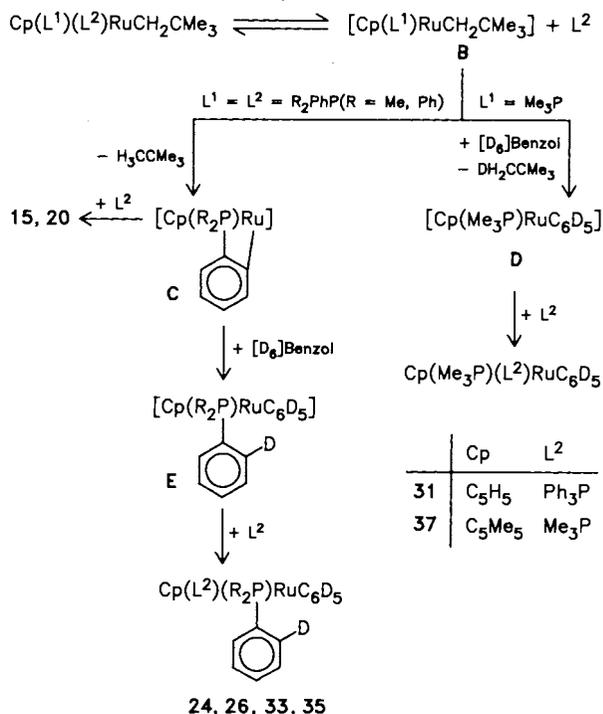


Man kann daraus schließen, daß 1. auch bei der Umsetzung von **1** mit Neopentylmagnesiumchlorid in Benzol zunächst die nicht beobachtbare Neopentylruthenium-Verbindung **23** entsteht, diese jedoch gegenüber Benzol so reaktiv ist, daß sie bereits unter den Bedingungen ihrer Bildung zum Phenylkomplex **24** reagiert und 2. die Reaktivität der Neopentylruthenium-Verbindungen **23**, **25**, **27**, **28** gegenüber Benzol mit zunehmender Basizität des Phosphanliganden, entsprechend der Zunahme der Zahl der Methylgruppen, in der Reihe **23** > **25** > **27** > **28** abnimmt. Wir nehmen daher an, daß die durch Dissoziation eines Phosphanliganden gebildete Zwischenstufe **B** oder deren Folgeprodukt **C** der reaktionsfähige Partner des Benzols bei der C–H-Bin-

dungsspaltung ist (Schemata 5 und 6). Die Dissoziation ist beim bidentaten Liganden in **29** erschwert, und dies erklärt die besondere Stabilität von **29**.

Bei Ersatz des  $\text{C}_5\text{H}_5$ - durch den  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden nimmt bei gleichem Phosphan die Reaktionsfähigkeit der Neopentylruthenium-Komplexe gegenüber Benzol zu. So führen die Umsetzungen von **9** bzw. **10** mit Neopentylmagnesiumchlorid in Benzol bei  $20^\circ\text{C}$  bereits zu den Phenylverbindungen **33** bzw. **35**, und lediglich beim Einsatz von **11** kann der Neopentylkomplex **36**<sup>6,15</sup> isoliert werden. **36** reagiert ab ca.  $50^\circ\text{C}$  mit Benzol zur Phenylverbindung **37**<sup>24</sup>; bei  $80^\circ\text{C}$  ist der Umsatz in 1.5 h >95%. Mit  $[\text{D}_6]\text{Benzol}^*$  entstehen aus **36** im 1:1-Verhältnis der  $[\text{D}_5]$ Phenylruthenium-Komplex  $[\text{D}_5]$ -**37** und  $[\text{D}_1]$ Neopentan [ $^1\text{H-NMR}$ , 400 MHz; 300 K):  $\delta = 0.904$  (s,  $\text{CH}_3$ , 9H), 0.88 (tt,  $\text{CH}_2\text{D}$ , 2H;  $^2J_{\text{H,D}} = 1.9$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 0.3$  Hz)], s. Schema 6.

Schema 6



Im Gegensatz dazu werden bei **25** mit Phenylgruppen enthaltendem Phosphanliganden ( $\text{MePh}_2\text{P}$ ) sowie bei der Umsetzung von **1**, das  $\text{Ph}_3\text{P}$  enthält, mit Neopentylmagnesiumchlorid durch Reaktion mit  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  die  $[\text{D}_5]$ -Phenylkomplexe  $[\text{D}_5]$ -**26** bzw.  $[\text{D}_5]$ -**24** und nichtdeuteriertes Neopentan erhalten.

Wir schließen aus diesen Ergebnissen, daß bei der Reaktion von Neopentylruthenium mit Benzol zwei unterschiedliche Mechanismen wirksam sind, je nachdem ob der Phosphanligand selbst phenylhaltig ist ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{MePh}_2\text{P}$ ,  $\text{Me}_2\text{PhP}$ ) oder nur  $\text{PMe}_3$  im entscheidenden Reaktions-

\*) Anmerkung bei der Korrektur (14. Juni 1988): Bei der Reaktion von **36** mit Benzol/ $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  (1:1) (24 h,  $65^\circ\text{C}$ ) wird ein kinetischer Isotopieeffekt von  $\geq 4$  beobachtet ( $^{13}\text{C-NMR}$ ).

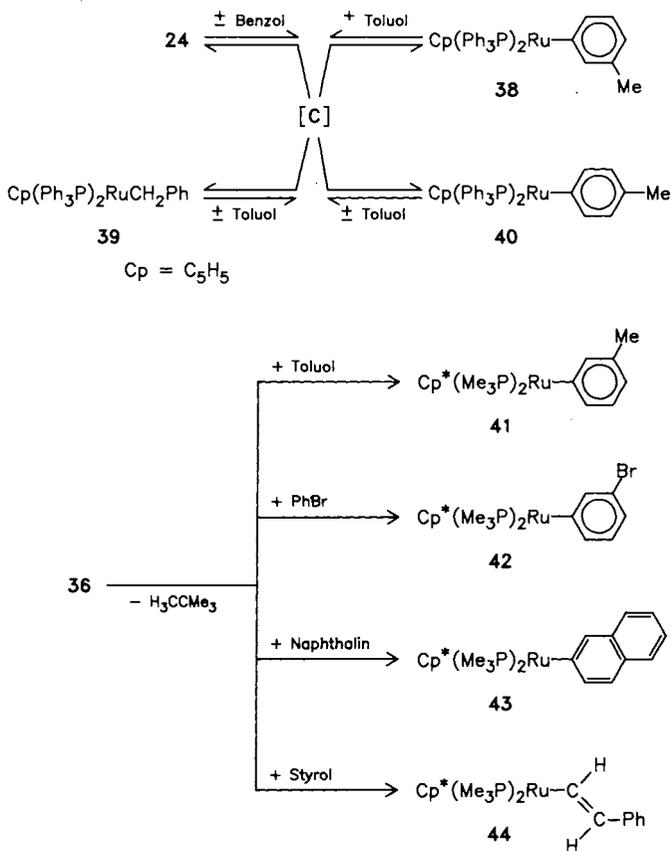
schrift gebunden ist. Eine besondere Situation liegt offensichtlich bei **30** vor, das zwei verschiedene Phosphane –  $\text{Ph}_3\text{P}$  und  $\text{Me}_3\text{P}$  – enthält. Die Reaktion von **30** mit  $[\text{D}_6]$ Benzol bei  $70^\circ\text{C}$  gibt quantitativ den  $[\text{D}_5]$ Phenylkomplex  $[\text{D}_5]$ -**31** und  $[\text{D}_1]$ Neopentan, obwohl im Ausgangsprodukt **30** ein phenylhaltiger Phosphanligand gebunden ist. Dies ist ein Indiz dafür, daß der Substitution der Neopentyl- durch die Phenylgruppe des Benzols die Dissoziation eines Phosphanliganden zur koordinativ ungesättigten Spezies **B** (Schemata 5 und 6) vorausgeht. Bei **30** ist der abgespaltene Ligand offensichtlich das schwächer komplexierte  $\text{Ph}_3\text{P}$ , so daß in **B**, analog zur Situation bei **36**, nur  $\text{Me}_3\text{P}$  koordiniert ist. Bei  $\text{L} = \text{Me}_3\text{P}$  reagiert **B** direkt mit  $[\text{D}_6]$ Benzol zur  $[\text{D}_5]$ Phenylverbindung und  $[\text{D}_1]$ -Neopentan. Bei phenylhaltigen Phosphanliganden in **B** erfolgt dagegen primär intramolekulare *ortho*-Metallierung eines an das koordinierte P-Atom gebundenen Phenylrestes zu **C** (Schema 6) und Neopentan. Bei Abwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe oder anderer geeigneter Reaktionspartner lagert **C** den abdissoziierten Phosphanliganden wieder an und bildet das stabile *ortho*-Metallierungsprodukt, z. B. **15** oder **20**. Als koordinativ und elektronisch ungesättigte Spezies reagiert **C** mit Benzol über **E** durch Koordination des abdissoziierten Phosphans zur Phenylverbindung, z. B. **24**, **26**, **33** oder **35**. Bei Einsatz von  $[\text{D}_6]$ Benzol würden dann nichtdeutertes Neopentan und die  $[\text{D}_5]$ Phenylverbindung entstehen, und eine *ortho*-Stellung einer an Phosphor gebundenen Phenylgruppe sollte deuteriert sein. Der H/D-Austausch zwischen Phenylprotonen am Phosphan und  $[\text{D}_6]$ Benzol bleibt jedoch nicht auf ein Proton in *o*-Stellung beschränkt. Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion während mehrerer Tage beobachtet man die Abnahme der Signalintensität aller an Phosphor gebundenen Phenylprotonen.

### H–C(sp<sup>2</sup>)-Bindungsspaltung bei aromatischen und vinyllischen Kohlenwasserstoffen

Die Phenylverbindung **24** reagiert mit Toluol bei  $60$ – $80^\circ\text{C}$  zum Gemisch der *m*- und *p*-Tolylruthenium-Komplexe **38** und **40** im Verhältnis  $70$ – $80$  zu  $30$ – $20$ . Reines **40** sowie der Benzylkomplex **39** lagern sich in Toluol bei  $60$ – $80^\circ\text{C}$  in ein ähnlich zusammengesetztes Gemisch von **38** und **40** um. In den Gleichgewichtsmischungen sind **39** und der *o*-Tolylkomplex nicht beobachtbar<sup>25)</sup> ( $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR). Die Verbindungen **38**–**40** reagieren mit Benzol zum Phenylkomplex **24** und Toluol (Schema 7). Offensichtlich sind die C–H-Bindungsspaltungen bei Benzol oder Toluol durch Phenyl- oder Tolylruthenium-Verbindungen dann reversibel, wenn **C** (Schema 6,  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) als Zwischenstufe durchlaufen werden kann. So entsteht aus dem Neopentylkomplex **36** mit  $\text{PMe}_3$ -Liganden bei der Reaktion mit Toluol die *m*-Tolylverbindung **41**. Eine Gleichgewichtseinstellung mit dem isomeren *p*-Tolylkomplex wird bei  $80^\circ\text{C}$  (24 h) nicht beobachtet ( $^{31}\text{P}$ -NMR). Brombenzol reagiert mit **36** ebenfalls unter Spaltung der *m*-ständigen C–H-Bindung zu **42**, und **42** reagiert nicht mit  $[\text{D}_6]$ Benzol zur  $[\text{D}_5]$ -Phenylverbindung ( $70^\circ\text{C}$ ; 3 d). Naphthalin wurde in 1,4-

Dioxan mit **36** zum 2-Naphthylkomplex **43** umgesetzt. Mit Styrol reagiert **36** selektiv unter Spaltung der vinyllischen C1–H(*E*)-Bindung zur  $[(E)\text{-}2\text{-Phenylvinyl}]$ ruthenium-Verbindung **44**, s. Schema 7. Die Kopplungskonstante  $^3J_{1,2}$  der Vinylprotonen ist  $16.8\text{ Hz}$  und bestätigt die *E*-Konfiguration an der C=C-Bindung.

Schema 7

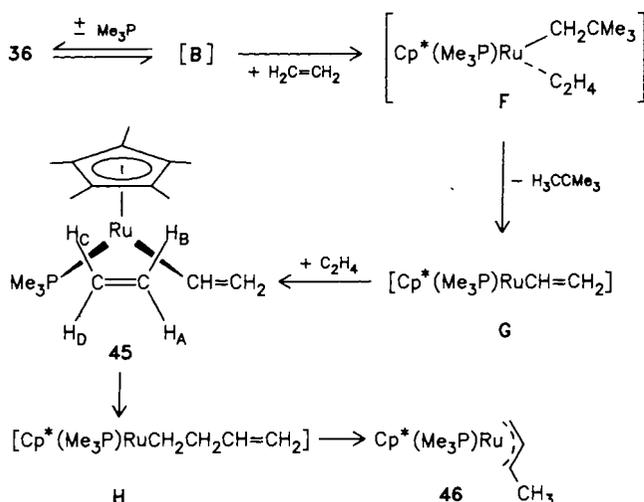


Die Spaltung einer vinyllischen C–H-Bindung wird auch bei der Reaktion von **36** mit Ethylen ( $45$ – $85\text{ bar}$ ) in Dioxan beobachtet. Nach 18 h bei ca.  $70^\circ\text{C}$  isoliert man ein Rohprodukt, aus dem der ( $\eta^2$ -Ethylen)vinylruthenium-Komplex **45** mit  $45\%$  Ausbeute isoliert werden kann (Schema 8). Zur Bildung von **45** nehmen wir an, daß primär aus **36** durch Dissoziation eines  $\text{Me}_3\text{P}$ -Liganden **B** und daraus durch Koordination von Ethylen **F** entsteht. **F** kann dann unter Eliminierung von Neopentan über den koordinativ ungesättigten Vinylruthenium-Komplex **G** zu **45** reagieren. Als **B** und **G** entsprechendes 16-Elektronensystem konnten kürzlich  $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{L})\text{RuCl}^{28)}$  für  $\text{L} = (\text{iPr})_3\text{P}$  und  $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$  isoliert werden, und zu **F** analoge Komplexe  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_3\text{P})\text{-RuR}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$  sind für  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{iBu}^{4)}$  beschrieben. Nebenprodukt dieser Reaktion ist das *syn*-Isomere der ( $\eta^3$ -1-Methylallyl)ruthenium-Verbindung **46**, die auch quantitativ aus reinem **45** bei  $70$ – $75^\circ\text{C}$  (3 d) durch Insertion des komplexierten Ethylens in die Vinyl–Ru-Bindung zu **H** und anschließende Isomerisierung entsteht<sup>2)</sup>.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **45** zeigt für das koordinierte Ethylen bei  $-30^\circ\text{C}$  das Spektrenmuster von ABCD-Spin-

systemen. Aus Magnetisierungstransfer-Untersuchungen geht hervor, daß infolge Ethylenrotation um die Koordinationsbindungsachse die *trans*-ständigen Protonen H<sub>A</sub> und H<sub>C</sub> sowie H<sub>B</sub> und H<sub>D</sub> ihre Plätze tauschen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beobachtet man zwei Signale für die nicht äquivalenten C-Atome des komplexierten Ethylens bei δ = 34.91 und 41.71. Außer der <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplung (151 bzw. 153 Hz) zeigt das Signal eines der beiden C-Atome noch eine C,P-Kopplung von 5 Hz.

Schema 8



## Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Argon als Schutzgas in ausgeheizten Apparaturen und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr. — NMR-Untersuchungen<sup>29)</sup>: Bruker WP-80 FT (<sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR), Bruker AM-200 FT und WH-400 FT (<sup>1</sup>H-NMR), Bruker WM-300 FT (<sup>13</sup>C-NMR). Bei <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen dienten folgende Lösungsmittelsignale als interner Standard: [D<sub>8</sub>]THF (δ = 3.58), [D<sub>8</sub>]Toluol (δ = 2.09) und [D<sub>6</sub>]Benzol (δ = 7.15). — Analysen- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Komplexe s. Tab. 2 und 3.

Die (Cyclopentadienyl)bis(triorganophosphan)rutheniumchloride wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: **1**<sup>7)</sup>, **2**<sup>11)</sup>, **3**<sup>8)</sup>, **4**<sup>8)</sup>, **5**<sup>8,10,11)</sup>, **6**<sup>8,10,12)</sup>. [Cp\*<sup>+</sup>RuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> und Cp\*(nrb)RuCl (**12**) wurden nach Lit.<sup>16)</sup> mit 60–80 bzw. 66% Ausb. erhalten. Die Benzylverbindung **39** wurde nach Lit.<sup>17)</sup> hergestellt.

*Chloro(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium (7)*: 1.92 g (6.25 mmol) [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, 4.12 g (15.71 mmol) Ph<sub>3</sub>P und 0.2 ml Norbornadien in 100 ml Ethanol wurden 14 h bei 78°C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und der Filterkuchen fünfmal mit je 10 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. erhielt man 3.33 g Feststoff mit 82 mol-% (3.89 mmol; 62%) **7** und 18 mol-% Ph<sub>3</sub>P.

*Chlorobis(methylphenylphosphan)(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium (9)*: 1.10 g (3.02 mmol) **12** und 30 mmol MePh<sub>2</sub>P in 250 ml Cyclohexan wurden 16 h bei Siedetemp. des Lösungsmittels gehalten. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten i. Vak. wurde der Rückstand in 600 ml Pentan gelöst und die Lösung bei –25°C gehalten. 1.61 g (2.39 mmol; 79%) **9** wurden als orangefarbene Kristalle isoliert. Analyse s. Tab. 2.

Tab. 2. Elementaranalysen der dargestellten Komplexe

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analysen				
		C	H	Cl	P	Ru
<u>7</u>	C <sub>46</sub> H <sub>45</sub> ClP <sub>2</sub> Ru (796.4)	Ber. 69.38 Gef. 67.63	5.70 5.66	4.45 5.30	7.78 7.53	12.70 11.80
<u>9</u>	C <sub>36</sub> H <sub>41</sub> ClP <sub>2</sub> Ru (672.2)	Ber. 64.32 Gef. 63.19	6.15 5.95	5.28 5.58	9.22 9.46	15.04 15.74
<u>10</u>	C <sub>26</sub> H <sub>37</sub> ClP <sub>2</sub> Ru (548.1)	Ber. 56.98 Gef. 57.15	6.81 6.75	6.47 6.41	11.30 11.38	18.45
<u>13</u>	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> P <sub>2</sub> Ru (559.7)	Ber. 64.38 Gef. 64.00	6.48 6.61	-	11.07 10.73	18.06 17.63
<u>16</u>	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> P <sub>2</sub> Ru (581.7)	Ber. 66.08 Gef. 66.49	5.89 5.98	-	10.65 10.36	17.38 17.11
<u>18</u>	C <sub>46</sub> H <sub>44</sub> P <sub>2</sub> Ru (759.9)	Ber. 72.71 Gef. 73.70	5.84 6.10	-	8.15 7.84	13.30 12.19
<u>19</u>	C <sub>37</sub> H <sub>44</sub> P <sub>2</sub> Ru (651.8)	Ber. 68.18 Gef. 67.86	6.80 6.84	-	9.50 9.53	15.51 15.61
<u>24</u>	C <sub>47</sub> H <sub>40</sub> P <sub>2</sub> Ru (767.9)	Ber. 73.52 Gef. 74.26	5.25 5.11	-	8.07 7.86	13.17 12.71
<u>25</u>	C <sub>36</sub> H <sub>42</sub> P <sub>2</sub> Ru (637.8)	Ber. 67.80 Gef. 67.94	6.64 6.47	-	9.71 9.63	15.85 15.83
<u>29</u>	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> P <sub>2</sub> Ru (635.8)	Ber. 68.01 Gef. 68.03	6.34 6.36	-	9.74 9.83	15.90 15.64
<u>30</u>	C <sub>31</sub> H <sub>40</sub> P <sub>2</sub> Ru (575.7)	Ber. 64.68 Gef. 64.51	7.00 7.18	-	10.76 10.70	17.56 17.48
<u>33</u>	C <sub>42</sub> H <sub>46</sub> P <sub>2</sub> Ru (713.9)	Ber. 70.66 Gef. 70.20	6.50 6.63	-	8.68 8.79	14.16 14.54
<u>35</u>	C <sub>32</sub> H <sub>42</sub> P <sub>2</sub> Ru (589.7)	Ber. 65.17 Gef. 65.70	7.18 7.66	-	10.51 10.88	17.14 17.71
<u>37</u>	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> P <sub>2</sub> Ru (465.6)	Ber. 56.75 Gef. 55.80	8.23 8.22	-	13.31 13.89	21.71 22.26
<u>44</u>	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> P <sub>2</sub> Ru (491.6)	Ber. 58.63 Gef. 57.75	8.20 8.10	-	12.60 12.88	20.56 21.20
<u>45</u>	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> PRu (367.5)	Ber. 55.56 Gef. 55.36	8.50 8.69	-	8.43 8.44	27.51 27.26

*Chlorobis(dimethylphenylphosphan)(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(10)*: Analog zu **8** wurden aus der Umsetzung von 3.29 g (9.04 mmol) **12** mit 70 mmol Me<sub>2</sub>PhP in 650 ml Cyclohexan 3.62 g (6.61 mmol; 73%) **10** als rotbrauner, kristalliner Stoff erhalten. Analyse s. Tab. 2.

*Chloro(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)ruthenium (11)*: 6.69 g (18.38 mmol) **12** und 77.3 mmol Me<sub>3</sub>P in 600 ml Cyclohexan wurden 16 h bei 20°C gehalten. Nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile i. Vak. wurde der Rückstand in 165 ml Toluol gelöst, die Lösung filtriert und erneut i. Vak. zur Trockne eingengt. Als fester Rückstand verblieben 5.35 g (12.62 mmol; 69%) **11**. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz; [D<sub>8</sub>]Toluol): δ = 1.56 [t, CH<sub>3</sub> (Cp\*)], J<sub>P,H</sub> = 1.6 Hz], 1.21 (m, H<sub>3</sub>CP, Σ J<sub>P,H</sub> = 8.3 Hz).

*(η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)(η<sup>1</sup>-2-methylallyl)(trimethylphosphan)(triphenylphosphan)ruthenium (13)*: Zu 5.56 mmol **2** in 214 ml Toluol wurden bei 0°C 9.3 ml 1.68 M etherische Lösung von 2-Methylallylmagnesiumchlorid (15.6 mmol) getropft. Nach 1 h wurden die Lösungsmittel i. Vak. bei 20°C entfernt. Den Rückstand extrahierte man mit Toluol, filtrierte den Extrakt und engte das Filtrat auf ca. 20 ml ein. Nach Zugabe von 50 ml Pentan hielt man die Lösung bei –20°C. Es kristallisierten 0.948 g (1.70 mmol; 30%)

Tab. 3.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen  $\delta^{\text{a)}$  der Komplexe

	$\delta(\text{Ph}_3\text{P})$	$\delta(\text{MePh}_2\text{P})$	$\delta(\text{Me}_2\text{PhP})$	$\delta(\text{Me}_3\text{P})$
$\text{Cl}^{\text{b)}$	1: 38.9	3: 30.6	4: 16.0	2: 1.6
	2: 47.3	9: 25.5	10: 12.6	5: 6.7 <sup>c)</sup>
	7: 40.1			11: 1.7
$\eta^1\text{-CH}_2\text{CMe=CH}_2$	13: 61.8			13: 3.5
	Me	14: 54.6	16: 41.7 19: 37.0	21: 22.0
o-Metallierungsprodukt	15: 62.8	20 <sup>d)</sup> : 44.8	22: 32.6	
		-17.7	-34.3	-47.0
	18: 62.2			
$\text{CH}_2\text{CMe}_3^{\text{e)}$	30: 61.8	25: 40.0	27: 23.1	28: 12.6
				30: 3.5
Ph	24: 51.5	26: 40.6 <sup>c)</sup>	35: 19.7 <sup>f)</sup>	31: 5.5 <sup>c)</sup>
	31: 61.4 <sup>c)</sup>	33: 38.8 <sup>f)</sup>		37: 5.4 <sup>c)</sup>
m-Tolyl	38: 51.6			41: 5.5 <sup>c)</sup>
p-Tolyl	40: 51.4		19.5 <sup>g)</sup>	
$\text{CH}_2\text{Ph}$	39: 50.3			
m-Br-Phenyl				42: 4.7 <sup>c)</sup>
2-Naphthyl				43: 6.0 <sup>h)</sup>
2-Ph-ethenyl				44: 8.5 <sup>c)</sup>
(Ethen)ethenyl				45: 18.1 <sup>c)</sup>
$\eta^3$ -1-Methylallyl				46: 7.7 <sup>c)</sup>

a) Wenn nicht anders angegeben: 32.4 MHz;  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ; ca. 35°C. — b)  $\text{Cp}(\text{dppe})\text{RuCl}$  (**6**):  $\delta = 79.8$ . — c)  $[\text{D}_8]\text{Benzol}$ . — d) Zweites Diastereomer:  $\delta = 41.0, -36.7$ . — e)  $\text{Cp}(\text{dppe})\text{RuCH}_2\text{CMe}_3$  (**29**):  $\delta = 91.9$ . — f)  $[\text{D}_8]\text{THF}$ . — g)  $\text{Cp}^*(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Ru}-p\text{-Tolyl}$ . — h)  $[\text{D}_8]\text{Dioxan}$ .

**13**<sup>26)</sup>. —  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz;  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 4.83$  und  $4.69$  [2 m, 3 (E)-H; 3 (Z)-H], 4.32 (s, Cp), 2.61 (m, 1-H), 1.98 (s,  $\text{H}_3\text{CC}$ ), 1.78 (m, 1-H'), 0.97 (d,  $\text{H}_3\text{CP}$ ),  $\sum J_{\text{P,H}} = 8$  Hz).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)methylbis(triphenylphosphan)ruthenium (**14**): Abweichend von der Methode nach Lit.<sup>9a)</sup> wurden 2.2 g (3.0 mmol) **1** in 220 ml Toluol nach Zugabe von 19.8 ml 0.91 M etherischer Lösung von Methylmagnesiumiodid (18 mmol) 24 h bei 20°C gehalten. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand in 100 ml Toluol suspendiert und die Suspension filtriert. Entfernen des Lösungsmittels, Aufnehmen des Rückstands in Toluol und Filtrieren wurden wiederholt. Das Filtrat versetzte man mit 200 ml Pentan und hielt die Lösung bei -25°C. Es fielen 1.098 g (1.56 mmol, 52%) **14** kristallin an<sup>26,27)</sup>.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)methylbis(methyldiphenylphosphan)ruthenium (**16**): 1.72 g (2.86 mmol) **3** in 175 ml Toluol und 6 ml 1.79 M etherische  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung wurden 3 d bei 20°C gehalten. Dann wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand wurde in 90 ml Toluol suspendiert, die Suspension filtriert und vom Filtrat das Toluol i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand löste man in 5 ml Toluol, versetzte mit 25 ml Pentan und hielt die Lösung bei -25°C. Es wurden 0.23 g (0.40 mmol; 14%) **16** als gelber, kristalliner Stoff erhalten. —  $^1\text{H-NMR}$ <sup>29)</sup> (400 MHz;  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ; 300 K):  $\delta = 7.43$  [m, o-H (Ph), 4H], 6.94 [m, m-, p-H (Ph)], 4.44 (s, Cp, 5H), 1.30 (m,  $\text{H}_3\text{CP}$ , 6H), 0.55 (t,  $\text{H}_3\text{CRu}$ , 3H,  $^3J_{\text{P,H}} = 6.1$  Hz). — Analyse s. Tab. 2.

Methylbis(methyldiphenylphosphan)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium (**19**): Analog zu **16** wurden aus 1.31 mmol **9** und 10 ml 0.4 M etherischer  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung in 100 ml Toluol 0.30 g (0.46 mmol; 35%) kristallines **19** erhalten. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz;  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ; 300 K):  $\delta = 7.4-6.8$  [mehrere m, H (Ph)], 1.41 [t,  $\text{CH}_3$  (Cp\*),  $J_{\text{P,H}} = 1.4$  Hz], 1.19 (m,  $\text{H}_3\text{CP}$ ), 0.40 (t,  $\text{H}_3\text{CRu}$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 5.7$  Hz).

Bis(dimethylphenylphosphan)methyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium (**21**): Analog zu **16** wurden aus 0.24 g (0.44 mmol) **10** und 3.5 ml etherischer  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung in 24 ml Toluol 0.18 g (0.34 mmol; 78%) **21** als gelber Feststoff erhalten. —  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz;  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 7.5-7.0$  [mehrere m, H (Ph)], 1.46 [t,  $\text{CH}_3$  (Cp\*),  $J_{\text{P,H}} = 1.5$  Hz], 1.36 und 1.19 (2 m,  $\text{H}_3\text{CP}$ ), -0.04 (t,  $\text{H}_3\text{CRu}$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 6.0$  Hz).

Versuch zur Darstellung von **17**: 0.77 mmol **7** in 120 ml Toluol und 2.6 ml 1.79 M etherische  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung wurden 2 d bei 20°C gehalten. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand mit 30 ml Toluol extrahiert, filtriert und das Filtrat mit 90 ml Pentan versetzt. Beim Stehenlassen der Lösung bei -25°C kristallisierten 0.237 g (0.31 mmol; 40%) **18**. Analyse s. Tab. 2.

$[\eta^1, \eta^1\text{-}2\text{-(Diphenylphosphino)phenyl}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\text{triphenylphosphan})\text{ruthenium}$  (**18**):  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz;  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ; 300 K):  $\delta = 7.84$  [m, 6-H (PhRu)], 7.18 [dt, 5-H (PhRu)], 6.54 [dd, 3-H (PhRu),  $^3J_{4,3} = 7.4$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 11.2$  Hz], 1.46 [m,  $\text{CH}_3$  (Cp\*),  $\sum J_{\text{P,H}} = 3.3$  Hz].

Thermolysen der Methylruthenium-Verbindungen **14**, **19** und **21** zu den ortho-Metallierungsprodukten **15**, **20** und **22**

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl) $[\eta^1, \eta^1\text{-}2\text{-(diphenylphosphino)phenyl}(\text{triphenylphosphan})\text{ruthenium}$  (**15**)<sup>18,19)</sup>: Eine Probe von **14** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  wurde im geschlossenen Rohr zunächst auf 80, dann auf 100°C erwärmt. Bei 80°C war innerhalb 3 h keine Reaktion zu beobachten, bei 100°C verlief diese in 6 h quantitativ zu **15** ( $^{31}\text{P-NMR}$ )<sup>1)</sup>.

(Methyldiphenylphosphan) $[\eta^1, \eta^1\text{-}2\text{-(methylphenylphosphino)phenyl}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{ruthenium}$  (**20**): Eine Probe von **19** in Toluol wurde im geschlossenen Rohr 24 h bei 140 oder 14 d bei 100°C gehalten. Es entstanden quantitativ beide Diastereomere **a** und **b** von **20** im Verhältnis 56:44. —  $^{31}\text{P-NMR}$  (32 MHz;  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ): **20a**:  $\delta = 44.8$  (d,  $\text{P}_A$ ,  $^2J_{A,X} = 38.7$  Hz), -34.3 (d,  $\text{P}_X$ ); **20b**:  $\delta = 41.0$  (d,  $\text{P}'_A$ ,  $^2J_{A,X} = 37.2$  Hz), -36.7 (d,  $\text{P}'_X$ ). — Analyse s. Tab. 2.

(Dimethylphenylphosphan) $[\eta^1, \eta^1\text{-}2\text{-(dimethylphosphino)phenyl}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{ruthenium}$  (**22**): Eine Probe von **21** in Toluol wurde 24 h bei 140°C gehalten. —  $^{31}\text{P-NMR}$  (32 MHz;  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 32.6$  (d,  $\text{P}_A$ ,  $^2J_{A,X} = 38.7$  Hz), -47.0 (d,  $\text{P}_X$ ).

Darstellung der Neopentylruthenium-Komplexe **25**, **27-30**, **36**

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)bis(methyldiphenylphosphan)neopentylruthenium (**25**): Zu einer Lösung von 1.29 g (2.14 mmol) **3** in 50 ml Toluol wurden bei 20°C 14.0 ml 0.8 M etherische Lösung von Neopentylmagnesiumchlorid (11.2 mmol) getropft. Nach 3 d gab man 1.4 ml 1,4-Dioxan zu, filtrierte den farblosen Niederschlag von  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  ab und versetzte das Filtrat bei 0°C tropfenweise mit luftfreiem Wasser. Nach erneutem Filtrieren trennte man die organische Phase ab und entfernte i. Vak. die Lösungsmittel. Der Rückstand wurde in 20 ml Pentan gelöst. Beim Stehenlassen bei -25°C kristallisierten 0.66 g (1.03 mmol; 48%) **25**. —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz;  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ; 297 K):  $\delta = 143.9$  und 142.7 [2 s, C-1 und C-1' (Ph)], 133.1 und 132.7 [2 d, C-2 und C-2' (Ph)], 128.5 und 128.4 [2 d, C-4 und C-4' (Ph)], 127.8 und 127.6 (2 d, C-3 und C-3'), 81.0 (d, Cp), 37.4 [s, C-2 (Neo)], 35.7 [q, C-3 (Neo)], 19.4 [t, C-1 (Neo)], 16.9 (q,  $\text{H}_3\text{CP}$ ). — Analyse s. Tab. 2.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)bis(dimethylphenylphosphan)neopentylruthenium (**27**): Analog zu **25** wurden aus 0.99 mmol **4** und 5.6 mmol Neopentylmagnesiumchlorid in 32 ml Toluol/Ether (4:1) 10 ml Pentanlösung von 0.50 g (0.97 mmol, 98%) **27** erhalten. Da **27** nicht kristallisierte, wurde das Pentan i. Vak. entfernt. —  $^1\text{H-NMR}$  s. Lit.<sup>6)</sup>

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)neopentylbis(trimethylphosphan)ruthenium (**28**): Analog zu **27** wurden aus 1.64 g (4.64 mmol) **5** und 23 ml 0.8 M etherischer Lösung von Neopentylmagnesiumchlorid in 150 ml Benzol bei 20°C (25 h) nach Entfernen des Pentans i. Vak. 0.90 g (2.31 mmol; 50%) **28** als Feststoff erhalten. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz;  $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K):  $\delta = 4.49$  (s, Cp), 1.22 [s,  $\text{CH}_3$  (Neo)], 1.10 [t,  $\text{CH}_2$  (Neo)], 1.07 (m,  $\text{H}_3\text{CP}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz;  $[\text{D}_8]$ Toluol; 297 K):  $\delta = 79.5$  (d, Cp), 36.5 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 35.4 [q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 22.8 (q,  $\text{H}_3\text{CP}$ ), 20.1 (t,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]neopentylruthenium (**29**): 0.33 g (0.55 mmol) **6** in 110 ml Benzol und 3.2 ml einer 1.04 M etherischen Lösung von Neopentylmagnesiumbromid wurden im geschlossenen Gefäß 1 h bei 80°C gehalten. Nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand in 50 ml Benzol suspendiert und die Suspension filtriert. Vom Filtrat wurde das Benzol i. Vak. entfernt; den Rückstand löste man in 100 ml Pentan, filtrierte und hielt das Filtrat bei -25°C. Es kristallisierten 0.08 g (0.13 mmol; 23%) **29**. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz;  $[\text{D}_6]$ Benzol, 300 K):  $\delta = 7.70$  und 7.29 [2 m, *o*-H (Ph, Ph')], 7.20 und 6.97 [2 m, *m*-H (Ph, Ph'), *p*-H (Ph)], 7.12 [m, *p*-H (Ph')], 4.91 (s, Cp), 2.15 und 1.83 [2 m,  $\text{H}_2\text{CP}$ ], 0.82 [s,  $\text{CH}_3$  (Neo)], 0.46 [m,  $\text{CH}_2$  (Neo)]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz;  $[\text{D}_8]$ Toluol; 297 K):  $\delta = 144.5$  und 138.2 [2 s, C-1 (Ph, Ph')], 133.4 und 132.2 [2 d, C-2 (Ph, Ph')], 127.9 und 127.8 [2 d, C-3 (Ph, Ph')], 129.0 und 128.5 [2 d, C-4 (Ph, Ph')], 80.9 (d, Cp), 36.7 [s, C-2 (Neo)], 34.3 [q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 26.5 (t,  $\text{H}_2\text{CP}$ ),  $\approx 20.4$  [C-1 (Neo), von Lösungsmittelsignalen überlagert]. — Analyse s. Tab. 2.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)neopentyl(trimethylphosphan)(triphenylphosphan)ruthenium (**30**): Analog zu **25** wurden aus 2.96 mmol **2** und 19.2 mmol Neopentylmagnesiumchlorid in 60 ml Ether bei 20°C (24 h) nach Entfernen des Pentans i. Vak. 1.50 g (2.61 mmol; 88%) **30** als Feststoff erhalten. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz;  $[\text{D}_6]$ Benzol; 297 K):  $\delta = 7.58$  und 7.04 [2 m, H (Ph)], 4.60 (s, Cp), 1.80 [m, 1-H (Neo)];  $^3J_{\text{P,H}} = 1.5$  und 5.3 Hz], 1.25 [m, 1-H' (Neo),  $^3J_{\text{P,H}} = 0.9$  und 5.6 Hz], 1.25 [s,  $\text{CH}_3$  (Neo)]. — Analyse s. Tab. 2.

Neopentyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)ruthenium (**36**): Analog zu **30** wurden aus 1.50 g (3.54 mmol) **11** und 22 ml 0.8 M etherischer Neopentylmagnesiumchlorid-Lösung (17.6 mmol) in 80 ml Ether bei 20°C (3 d) 0.93 g (2.02 mmol; 57%) **36** als Feststoff erhalten. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz;  $[\text{D}_8]$ Toluol; 300 K):  $\delta = 1.66$  [t,  $\text{CH}_3$  (Cp\*)],  $J_{\text{P,H}} = 1.4$  Hz], 1.22 [s,  $\text{CH}_3$  (Neo)], 1.17 (m,  $\text{H}_3\text{CP}$ ), 0.95 [m, 1-H (Neo),  $^3J_{\text{P,H}} = 5.8$  Hz]. Nach längerem Stehenlassen enthielt die Probe 20–30% *m*- $[\text{D}_7]$ Tolylverbindung **41** ( $^1\text{H-NMR}$ ). Bei der Darstellung von **36** in Toluol-Ether als Lösungsmittel erhielt man als Rohprodukt ein Gemisch aus **36** und **41** (3:1).

Versuche zur Darstellung der Neopentylruthenium-Komplexe **23**, **32** und **34** in Benzol führten zu den Phenylverbindungen **24**, **33** und **35**.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)phenylbis(triphenylphosphan)ruthenium (**24**): 2.85 g (3.93 mmol) **1** in 290 ml Benzol und 15.0 ml 1.04 M etherische Lösung von Neopentylmagnesiumbromid (15.6 mmol) wurden 2 h bei 80°C im geschlossenen Gefäß gehalten. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand in 200 ml Benzol suspendiert. Nach Filtrieren entfernte man vom Filtrat i. Vak. das Benzol, löste den Rückstand in 110 ml Toluol/Pentan

(1:10) und hielt die Lösung bei -25°C. Es kristallisierten 0.346 g (0.45 mmol; 12%) **24**. Die Umsetzung von **1** mit Neopentylmagnesiumchlorid in Benzol bei 20°C (1 d) führte ebenfalls zu **24**. Die Reaktionen der Rutheniumchloride mit Neopentylmagnesiumbromid benötigen höhere Temperaturen oder längere Zeiten, da primär ein Halogenaustausch zum entsprechenden Rutheniumbromid-Komplex erfolgt ( $^{31}\text{P-NMR}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz;  $[\text{D}_8]$ THF; 300 K):  $\delta = 7.37$  [dt, *o*-H (RuPh)], 6.45 [t, *p*-H (RuPh)], 6.36 [t, *m*-H (RuPh)], 4.20 (s, Cp). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 297 K):  $\delta = 156.6$  [s, C-1 (RuPh)], 147.8 [d, C-2 (RuPh)], 125.2 [d, C-3 (RuPh)], 119.7 [d, C-4 (RuPh)], 86.7 (d, Cp). — Analyse s. Tab. 2.

Bis(methyldiphenylphosphan)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-phenylruthenium (**33**): 0.893 g (1.33 mmol) **9** in 110 ml Benzol und 12.0 ml einer 1.04 M etherischen Lösung von Neopentylmagnesiumbromid (12.5 mmol) wurden 24 h bei 60°C gehalten. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand in 120 ml Benzol/Pentan (1:5) suspendiert und die Suspension filtriert. Vom Filtrat wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Den Rückstand löste man in 130 ml Benzol/Pentan (1:12), filtrierte und hielt das Filtrat bei -25°C. Es kristallisierten 0.24 g (0.34 mmol; 25%) gelbes **33**. —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz;  $[\text{D}_8]$ THF; 297 K):  $\delta = 165.9$  [s, C-1 (RuPh)], 147.8 [d, C-2 (RuPh)], 124.9 [C-3 (RuPh)], 119.9 [d, C-4 (RuPh)], 93.5 (s, Cp\*), 10.7 [q,  $\text{CH}_3$  (Cp\*)]. — Analyse s. Tab. 2.

Bis(dimethylphenylphosphan)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-phenylruthenium (**35**): 1.31 g (2.39 mmol) **10** in 130 ml Benzol und 21 ml 0.8 M etherische Lösung von Neopentylmagnesiumchlorid wurden 6 d bei 20°C gehalten. Anschließend arbeitete man, wie bei **33** beschrieben, auf und erhielt 0.21 g (0.36 mmol; 15%) kristallines **35**. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz;  $[\text{D}_8]$ THF; 300 K):  $\delta = 7.42$  [m, *o*-H (RuPh)], 6.7 [2 m, *m*- und *p*-H (RuPh)], 1.52 [t,  $\text{CH}_3$  (Cp\*)], 1.53 und 1.28 (2 m,  $\text{H}_3\text{CP}$ ). — Analyse s. Tab. 2.

Thermolysen der Neopentylruthenium-Komplexe in Benzol bzw.  $[\text{D}_6]$ Benzol

( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)phenylbis(trimethylphosphan)-ruthenium (**37**) aus **36**: 0.23 g (0.50 mmol) **36** in 20 ml Benzol wurden 24 h bei 65°C gehalten. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. verblieben 0.21 g (0.45 mmol; 90%) **37**. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz;  $[\text{D}_6]$ Benzol; 300 K):  $\delta = 7.56$  [m, *o*-H (Ph)], 7.1 [2 m, *m*-, *p*-H (Ph)], 1.57 [t,  $\text{CH}_3$  (Cp\*)],  $J_{\text{P,H}} = 1.5$  Hz], 1.16 (m,  $\text{H}_3\text{CP}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz;  $[\text{D}_6]$ Benzol; 297 K):  $\delta = 171.4$  [s, C-1 (Ph)], 144.6 [d, C-2 (Ph)], 125.9 [d, C-3 (Ph)], 119.8 [d, C-4 (Ph)], 91.6 (s, Cp\*), 22.1 (q,  $\text{H}_3\text{CP}$ ), 11.3 [q,  $\text{CH}_3$  (Cp\*)]. — Analyse s. Tab. 2.

Eine Lösung von **36** in  $[\text{D}_6]$ Benzol wurde bei 50°C (5 d) gehalten. Es waren  $[\text{D}_5]$ -**37** und  $[\text{D}_1]$ Neopentan entstanden. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz;  $[\text{D}_6]$ Benzol; 300 K):  $\delta = 1.56$  [t,  $\text{CH}_3$  (Cp\*)], 1.16 (m,  $\text{H}_3\text{CP}$ ), 0.904 [s,  $\text{CH}_3$  (Neopentan), 9H], 0.880 [tt,  $\text{CH}_2\text{D}$  (Neopentan), 2H;  $^2J_{\text{H,D}} = 1.9$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 0.3$  Hz].

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl) $[\text{D}_5]$ phenyl(trimethylphosphan)(triphenylphosphan)ruthenium ( $[\text{D}_5]$ -**31**) aus **30**: Eine Lösung von **30** in  $[\text{D}_6]$ Benzol wurde bei 65°C (4 d) gehalten. Es waren  $[\text{D}_5]$ -**31** und  $[\text{D}_1]$ Neopentan entstanden ( $^1\text{H-NMR}$ ). Der Umsatz betrug 83%.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)bis(methyldiphenylphosphan) $[\text{D}_5]$ phenylruthenium ( $[\text{D}_5]$ -**26**) aus **25**: Eine Lösung von **25** in  $[\text{D}_6]$ Benzol wurde bei 65°C (5 d) gehalten. Es waren  $[\text{D}_5]$ -**26** und Neopentan entstanden. Der Umsatz betrug 75%.

Die Neopentylkomplexe **28** und **29** reagierten im geschlossenen Rohr nicht mit Benzol bis 120°C (48 h). **27** reagiert ab 100°C langsam. Mit Toluol betrug der Umsatz zur Tolylyverbindung ca. 20% (48 h) ( $^{31}\text{P-NMR}$ ).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-*p*-tolylbis(triphenylphosphan)ruthenium (**40**): Aus 2.37 g (3.26 mmol) **1** in 250 ml Toluol und 26.9 ml 0.97 M

etherischer Lösung von *p*-Tolylmagnesiumbromid (26.2 mmol) wurden durch Kristallisation aus Toluol/Pentan (1:2) bei  $-25^\circ\text{C}$  0.31 g (0.40 mmol; 12%) **40** erhalten. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz;  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ; 300 K):  $\delta = 6.27$  [d, 3-H (Tolyl)], 4.18 (s, Cp), 2.04 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz;  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ; 297 K):  $\delta = 149.7$  [s, C-1 (Tolyl)], 147.8 [d, C-2 (Tolyl)], 128.3 [s, C-4 (Tolyl)], 126.7 [d, C-3 (Tolyl)], 86.9 (d, Cp), 20.7 [q,  $\text{CH}_3$  (Tolyl)].

Beim Erwärmen von **40** in Toluol auf  $70^\circ\text{C}$  (4 h) wurde eine Mischung von **38** und **40** erhalten (Verhältnis 80:20;  $^{31}\text{P-NMR}$ ).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-*m*-tolylbis(triphenylphosphan)ruthenium (**38**):  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 193 K):  $\delta = 155.8$  [s, C-1 (Tolyl)], 149.2 [d, C-2 (Tolyl)], 144.0 [d, C-6 (Tolyl)], 133.6 [s, C-3 (Tolyl)], 124.8 [d, C-5 (Tolyl)], 120.4 [d, C-4 (Tolyl)], 86.7 (d, Cp), 21.0 [q,  $\text{CH}_3$  (Tolyl)].

Benzyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium (**39**):  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz;  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 4.13$  (s, Cp), 3.01 (t,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 7.5$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz;  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ; 297 K):  $\delta = 161.0$  [s, C-1 (Ph)], 120.6 [d, C-4 (Ph)], 84.7 (d, Cp), 4.33 (t,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ).

Eine Lösung von **39** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  wurde bei  $60^\circ\text{C}$  (5 d) gehalten. Es entstanden  $[\text{D}_6]$ -**24** und Toluol ( $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ ). Nach langzeitigem Halten bei  $70^\circ\text{C}$  (30 d) hatte sich **15** gebildet. In einer Toluollösung von **39** wurden nach 3 d bei  $60^\circ\text{C}$  **38** und **40** nachgewiesen ( $^{31}\text{P-NMR}$ ). Der Umsatz betrug 87%.

#### Reaktionen von **36** mit Aromaten zu **41**–**43**

( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)-*m*-tolylbis(trimethylphosphan)ruthenium (**41**): Eine Lösung von **36** in Toluol enthielt nach 3 d bei  $20^\circ\text{C}$  **36** und **41** im Verhältnis 80:20. — Hielt man 1.21 g (2.63 mmol) **36** in 10 ml Toluol 24 h bei  $60^\circ\text{C}$ , so isolierte man nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. 1.13 g (2.36 mmol; 90%) **41**. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz;  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 300 K):  $\delta = 7.16$  und 7.07 [2 d, 2-, 6-H (Tolyl) je 1 H], 6.52 [t, 5-H (Tolyl), 1 H], 6.34 [d, 4-H (Tolyl), 1 H], 2.09 (s, *m*- $\text{CH}_3$ , 3 H), 1.58 [t,  $\text{CH}_3$  (Cp\*), 15 H], 1.35 (m,  $\text{H}_3\text{CP}$ , 18 H).

(3-Bromphenyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)ruthenium (**42**): 0.23 g (0.5 mmol) **36** und 10 ml Brombenzol wurden 3 h bei  $80^\circ\text{C}$  gehalten. Die flüchtigen Anteile wurden anschließend i. Vak. entfernt, der Rückstand in 5 ml Pentan suspendiert, die Suspension filtriert und das Filtrat bei  $-25^\circ\text{C}$  gehalten. Es kristallisierten 0.040 g (0.073 mmol; 15%) **42**. Da der Umsatz quantitativ war ( $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ ), konnte nach Entfernen des Pentans i. Vak. von der Mutterlauge weiteres **42** als gelboranger Feststoff erhalten werden. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz;  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 300 K):  $\delta = 7.81$  [m, 2-H (Ph),  $^4J_{2,4} = 2.2$  Hz], 7.34 [m, 6-H (Ph),  $^4J_{6,2} = 1.2$ ,  $^4J_{6,4} = 1.1$ ,  $^3J_{6,5} = 7.4$  Hz], 7.16 [durch Restsignale des Lö-

sungsmittels verdeckt, 4-H (Ph)], 6.77 [m, 5-H (Ph),  $^3J_{5,4} = 7.9$  Hz], 1.47 (t,  $\text{CH}_3$  (Cp\*),  $J_{\text{P,H}} = 1.5$  Hz), 1.07 (m,  $\text{H}_3\text{CP}$ ).

2-Naphthyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)ruthenium (**43**): 0.40 g (0.87 mmol) **36** und 3.5 mmol Naphthalin in 10 ml 1,4-Dioxan wurden 4 h bei  $80^\circ\text{C}$  gehalten. Nach Entfernen des Dioxans i. Vak. und Sublimieren des überschüssigen Naphthalins wurde der Rückstand in 7 ml Pentan suspendiert und der gelbe Feststoff durch Filtrieren abgetrennt. Nach Trocknen i. Vak. wurden 0.090 g (0.17 mmol; 20%) **43** erhalten. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz;  $[\text{D}_8]\text{Dioxan}$ ; 193 K):  $\delta = 7.70$  (br. s, 1-H), 7.56 (m, 3-H), 7.51 und 7.38 (2 m, 5- und 8-H), 7.15 (m, 4-H), 7.13 und 7.04 (2 m, 6- und 7-H), 1.58 [t,  $\text{CH}_3$  (Cp\*),  $J_{\text{P,H}} = 1.5$  Hz], 1.37 (m,  $\text{H}_3\text{CP}$ ).

( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)[(*E*)-2-phenylethenyl]bis(trimethylphosphan)ruthenium (**44**): 0.38 g (0.83 mmol) **36** und 10 ml Styrol wurden 3 h bei  $80^\circ\text{C}$  gehalten. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. wurden der Rückstand in 10 ml Pentan gelöst und die Lösung bei  $-25^\circ\text{C}$  gehalten. Es kristallisierten 0.05 g (0.10 mmol; 12%) **44**. —  $^1\text{H-NMR}$  (<400 MHz;  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  (TMS = 0); 300 K):  $\delta = 8.81$  [m, 1-H (Ethenyl),  $^3J_{\text{P,H}} = 7.2$ ,  $^3J_{1,2} = 16.8$  Hz], 7.52 [d, 2-H (Ph)], 7.32 [t, 3-H (Ph)], 7.04 [t, 4-H (Ph)], 6.64 [d, 2-H (Ethenyl)], 1.69 [t,  $\text{CH}_3$  (Cp\*),  $J_{\text{P,H}} = 1.4$  Hz], 1.11 (m,  $\text{H}_3\text{CP}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz;  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ; 297 K):  $\delta = 165.5$  [d, C-1 (Ethenyl)], 143.7 [s, C-1 (Ph)], 136.7 [d, C-2 (Ethenyl)], 128.7 [d, C-3 (Ph)], 124.1 [d, C-2 (Ph)], 123.1 [d, C-4 (Ph)], 91.9 (s, Cp\*), 21.5 (q,  $\text{H}_3\text{CP}$ ), 11.4 [q,  $\text{CH}_3$  (Cp\*)].

Ethenyl( $\eta^2$ -ethylen)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)ruthenium (**45**): 0.72 g (1.57 mmol) **36** in 25 ml 1,4-Dioxan und Ethylen (65 bar) wurden im Autoklaven 18 h bei  $70^\circ\text{C}$  gehalten. Nach Abblasen des Ethylens wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt, der Rückstand wurde in 10 ml Pentan gelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat hielt man bei  $-25^\circ\text{C}$ . Es kristallisierten 0.27 g (0.74 mmol; 47%) **45**. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz;  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ;

Tab. 5. Fraktionelle Atomkoordinaten und gemittelte thermische Parameter [ $\text{\AA}^2$ ] für **13**;  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i U_{ii} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ru	0.1275(1)	0.1623(1)	0.3288(1)	0.031(1)
P1	0.3489(1)	0.2222(1)	0.3366(1)	0.050(1)
P2	0.0770(1)	0.1524(1)	0.2060(1)	0.030(1)
C1	0.3526(8)	0.3320(5)	0.3205(6)	0.164(9)
C2	0.4843(8)	0.1955(7)	0.2841(5)	0.151(9)
C3	0.4519(8)	0.2211(6)	0.4251(4)	0.129(7)
C4	0.2244(5)	0.0348(3)	0.3296(2)	0.039(3)
C5	0.2048(5)	-0.0182(3)	0.3930(3)	0.045(3)
C6	0.3039(7)	-0.0046(4)	0.4605(3)	0.075(5)
C7	0.1050(6)	-0.0791(4)	0.3903(3)	0.069(4)
C8	0.0613(8)	0.1654(7)	0.4382(3)	0.083(5)
C9	0.0753(9)	0.2459(7)	0.4159(6)	0.104(7)
C10	-0.027(1)	0.2597(6)	0.3556(6)	0.114(8)
C11	-0.0981(6)	0.1870(8)	0.3427(4)	0.092(6)
C12	-0.0473(9)	0.1285(4)	0.3924(5)	0.084(5)
C13	-0.0366(4)	0.0630(3)	0.1690(2)	0.033(3)
C14	-0.0633(5)	0.0479(3)	0.0938(2)	0.045(3)
C15	-0.1563(5)	-0.0154(4)	0.0654(3)	0.050(3)
C16	-0.2251(5)	-0.0644(3)	0.1114(3)	0.053(3)
C17	-0.1999(5)	-0.0508(3)	0.1860(3)	0.050(3)
C18	-0.1064(5)	0.0135(3)	0.2134(2)	0.040(3)
C19	0.2160(4)	0.1437(3)	0.1469(2)	0.036(3)
C20	0.2411(5)	0.2042(3)	0.0941(3)	0.046(3)
C21	0.3539(6)	0.1938(4)	0.0531(3)	0.058(4)
C22	0.4401(6)	0.1232(5)	0.0640(3)	0.066(4)
C23	0.4173(5)	0.0631(4)	0.1126(3)	0.062(4)
C24	0.3036(5)	0.0732(4)	0.1546(3)	0.054(3)
C25	-0.0348(4)	0.2417(3)	0.1694(2)	0.035(3)
C26	-0.1818(5)	0.2320(3)	0.1478(3)	0.042(3)
C27	-0.2703(5)	0.3017(4)	0.1301(3)	0.050(3)
C28	-0.2130(6)	0.3815(4)	0.1337(3)	0.055(4)
C29	-0.0694(6)	0.3927(3)	0.1540(3)	0.055(4)
C30	0.0190(5)	0.3233(3)	0.1733(3)	0.045(3)

Tab. 4. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **13**\*

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Ru}$ ,  $M_r = 559.6$ , Kristallgröße  $0.14 \times 0.25 \times 0.22$  mm, Kristallfarbe gelb,  $a = 9.445(2)$ ,  $b = 15.821(3)$ ,  $c = 18.652(3)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 98.05(1)^\circ$ ,  $V = 2759.6$   $\text{\AA}^3$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.35$   $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 6.86$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ , Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14), Gemessene Reflexe 8956 ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ), Unabhängige Reflexe 7233, Beob. Reflexe 3814 [ $I > 2\sigma(I)$ ], Verfeinerte Parameter 298,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.041$ , Restelektrodenichte 0.56  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52991, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

243 K):  $\delta = 7.87$  [m, 1-H (Ethenyl)],  $^3J_{1,2(E)} = 10.6$ ,  $^3J_{1,2(Z)} = 17.6$ ,  $^3J_{P,H} = 6.9$  Hz], 6.59 [m, 2(E)-H (Ethenyl)],  $^2J_{H,H} = 3.3$ ,  $^4J_{P,H} = 3.3$  Hz], 5.78 [m, 2(Z)-H (Ethenyl)], 2.01 [m, H<sub>B</sub> (Ethylen)],  $^3J_{B,D} = 10.5$ ,  $^3J_{B,C} = 9.0$ ,  $^2J_{B,A} = 1.2$  Hz], 1.67 [m, H<sub>A</sub> (Ethylen)],  $^3J_{A,D} = 8.1$ ,  $^3J_{A,C} = 11.1$  Hz], 1.40 [m, H<sub>D</sub> (Ethylen)],  $^2J_{D,C} = 1$  Hz], 1.38 [m, H<sub>C</sub> (Ethylen)], 1.46 [t, CH<sub>3</sub> (Cp\*)],  $J_{P,H} = 1.3$  Hz], 0.75 [d, H<sub>3</sub>CP],  $^2J_{P,H} = 8.4$  Hz). (Die E,Z-Bezeichnungen beziehen sich auf den Substituenten höchster Priorität.) Zur Bezeichnung der Ethylenprotonen s. Schema 8. — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz; [D<sub>8</sub>]Toluol; 297 K):  $\delta = 163.66$  [d, C-1 (Ethenyl)], 121.54 [t, C-2 (Ethenyl)], 93.34 (s, Cp\*), 41.71 und 34.91 [2 t, C-1 und C-2 (Ethylen)]; das C-2-Signal zeigt eine J<sub>P,C</sub>-Kopplung von 5 Hz], 13.57 (q, H<sub>3</sub>CP), 9.04 [q, CH<sub>3</sub> (Cp\*)].

( $\eta^3$ -1-Methylallyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)ruthenium (46): Eine Lösung von 45 in [D<sub>6</sub>]Benzol wurde 4 d bei 70°C gehalten. Neben ca. 3% [D<sub>5</sub>]-37 entstand 46. — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; [D<sub>6</sub>]Benzol; 300 K):  $\delta = 2.90$  [m, 2-H (Allyl)],  $^3J_{2,3(anti)} = 9.0$ ,  $^3J_{2,1(anti)} = 8.3$ ,  $^3J_{2,3(syn)} = 6.7$ ,  $J_{P,H} = 2.1$  Hz], 1.78 [m, 3-H (syn)],  $^2J_{H,H} = 1.9$  Hz], 1.69 [t, CH<sub>3</sub> (Cp\*)],  $J_{P,H} = 1.4$  Hz], 1.58 [d, CH<sub>3</sub> an C-1],  $^3J_{H,H} = 6.1$  Hz], 1.01 [m, 1-H (anti)],  $J_{P,H} = 19.0$  Hz], 0.94 [d, H<sub>3</sub>CP],  $^2J_{P,H} = 7.3$  Hz).

#### CAS-Registry-Nummern

1: 32993-07-0 / 2: 74558-78-4 / 3: 34692-07-4 / 4: 76256-41-2 / 5: 74558-74-0 / 6: 71397-10-9 / 7: 92361-49-4 / 8: 15555-77-8 / 9: 114674-44-1 / 10: 114674-45-2 / 11: 87640-47-9 / 12: 87640-46-8 / 13: 74558-73-9 / 14: 34692-09-6 / 15: 37668-62-5 / 16: 114674-46-3 / 17: 114674-47-4 / 18: 114674-48-5 / 19: 114674-49-6 / 20 (Isomer 1): 114674-50-9 / 20 (Isomer 2): 114717-97-4 / 21: 114674-51-0 / 22: 114674-52-1 / 23: 114674-53-2 / 24: 93081-71-1 / [D<sub>5</sub>]24: 114674-74-7 / 25: 114674-54-3 / [D<sub>5</sub>]26: 114674-55-4 / 27: 114674-56-5 / 28: 114674-57-6 / 29: 114674-58-7 / 30: 114674-59-8 / [D<sub>5</sub>]31: 114674-60-1 / 32: 114674-61-2 / 33: 114674-62-3 / [D<sub>5</sub>]33: 114674-75-8 / 34: 114674-63-4 / 35: 114674-64-5 / [D<sub>5</sub>]35: 114674-76-9 / 36: 87640-51-5 / 37: 107441-17-8 / [D<sub>5</sub>]37: 114674-73-6 / 38: 114674-65-6 / 39: 59568-94-4 / 40: 114674-66-7 / 41: 114674-67-8 / 42: 114674-68-9 / 43: 114674-69-0 / 44: 114674-70-3 / 45: 114674-71-4 / 46: 114674-72-5 / [Cp\*<sub>2</sub>RuCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>: 96503-27-4 / H<sub>2</sub>C=C(Me)-CH<sub>2</sub>MgCl: 5674-01-1 / Me<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>MgCl: 13132-23-5 / Me<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>MgBr: 33974-41-3 / p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>MgBr: 4294-57-9 / Me<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>D: 4741-94-0 / Norbornadien (nrb): 121-46-0

- <sup>7)</sup> M. I. Bruce, N. J. Windsor, *Aust. J. Chem.* **30** (1977) 1601; dort weitere Literatur.  
<sup>8)</sup> P. M. Treichel, D. A. Komar, P. J. Vincenti, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **14** (1984) 383; dort weitere Literatur.  
<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> T. Blackmore, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2376. — <sup>9b)</sup> J. D. Gilbert, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1749.  
<sup>10)</sup> P. M. Treichel, D. A. Komar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **10** (1980) 205.  
<sup>11)</sup> M. I. Bruce, F. Sin Wong, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1398.  
<sup>12)</sup> G. S. Ashby, M. I. Bruce, I. B. Tomkins, R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.* **32** (1979) 1003.  
<sup>13)</sup> Das käufliche RuCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (Degussa) wurde dreimal mit konz. HCl auf dem Sandbad (100–120°C) abgeraucht. Das so behandelte Produkt löste sich fast vollständig in Ethanol.  
<sup>14)</sup>  $\delta(^{31}\text{P}) = 40.1$  ([D<sub>8</sub>]Toluol); 41.2 (CDCl<sub>3</sub>), siehe P. R. Hoffmann, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4221.  
<sup>15)</sup> T. D. Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *Organometallics* **3** (1984) 274.  
<sup>16)</sup> N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-oka, *Chem. Lett.* **1984** 1161.  
<sup>17)</sup> M. I. Bruce, R. C. F. Gardner, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, M. Welling, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 621.  
<sup>18)</sup> M. I. Bruce, R. C. F. Gardner, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **40** (1972) C39.  
<sup>19)</sup> M. I. Bruce, R. C. F. Gardner, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 81.  
<sup>20)</sup> T. Wilczewski, *J. Organomet. Chem.* **224** (1982) C1.  
<sup>21)</sup> Von Cp(L)RuCl-Komplexen mit chiralen bidentaten Phosphanen sind ebenfalls Molekülstrukturen bekannt, siehe G. Consiglio, F. Morandini, G. Ciani, A. Sironi, M. Kretschmer, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1391; F. Morandini, G. Consiglio, B. Straub, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2293; G. Consiglio, F. Morandini, *Chem. Rev.* **87** (1987) 761.  
<sup>22)</sup> Bei Cp(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RuCl<sub>2</sub> beträgt dieser Winkel 100.50(3)°, siehe J. M. Wisner, T. G. Bartczak, J. A. Ibers, *Inorg. Chim. Acta* **100** (1985) 115.  
<sup>23)</sup> Von Cp(LL)RuR-Komplexen sind für R = C≡CPh<sup>23a,b)</sup> und Me<sup>23c)</sup> die Molekülstrukturen bekannt. — <sup>23a)</sup> M. I. Bruce, M. G. Humphrey, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **314** (1986) 213. — <sup>23b)</sup> G. Consiglio, F. Morandini, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) C45. — <sup>23c)</sup> G. Consiglio, F. Morandini, G. Ciani, A. Sironi, *Angew. Chem.* **95** (1983) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 333.  
<sup>24)</sup> Bercaw et al. haben kürzlich beiläufig erwähnt, daß sie 36 mit Benzol zur Phenylverbindung umsetzen konnten, siehe R. G. Bray, J. E. Bercaw, H. B. Gray, M. D. Hopkins, R. A. Paciello, *Organometallics* **6** (1987) 922.  
<sup>25)</sup> Bei Komplexen mit Cp\*(Me<sub>3</sub>P)HRh-Rumpf ist die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung von Benzyl- und den isomeren Tollyl-Verbindungen ähnlich, siehe W. D. Jones, F. J. Fehrer, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1650.  
<sup>26)</sup> H. Mauermann, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, 1979.  
<sup>27)</sup> H. J. Grundke, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, 1982.  
<sup>28)</sup> B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 278.  
<sup>29)</sup> NMR-Datensammlung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.

<sup>1)</sup> H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **116** (1983) 159.

<sup>2)</sup> H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **116** (1983) 176.

<sup>3)</sup> H. Lehmkuhl, H. Mauermann, R. Benn, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 754.

<sup>4)</sup> H. Lehmkuhl, J. Grundke, G. Schroth, R. Benn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1050.

<sup>5)</sup> H. Lehmkuhl, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 495.

<sup>6)</sup> H. Lehmkuhl, M. Bellenbaum, J. Grundke, *J. Organomet. Chem.* **330** (1987) C23.