

**Preliminary communication**

**Spaltung aromatischer und vinyllischer C–H-Bindungen  
 durch Cyclopentadienylruthenium(II)-Komplexe**

**Herbert Lehmkuhl\*, Marita Bellenbaum und Jürgen Grundke**

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr  
 (Bundesrepublik Deutschland)*

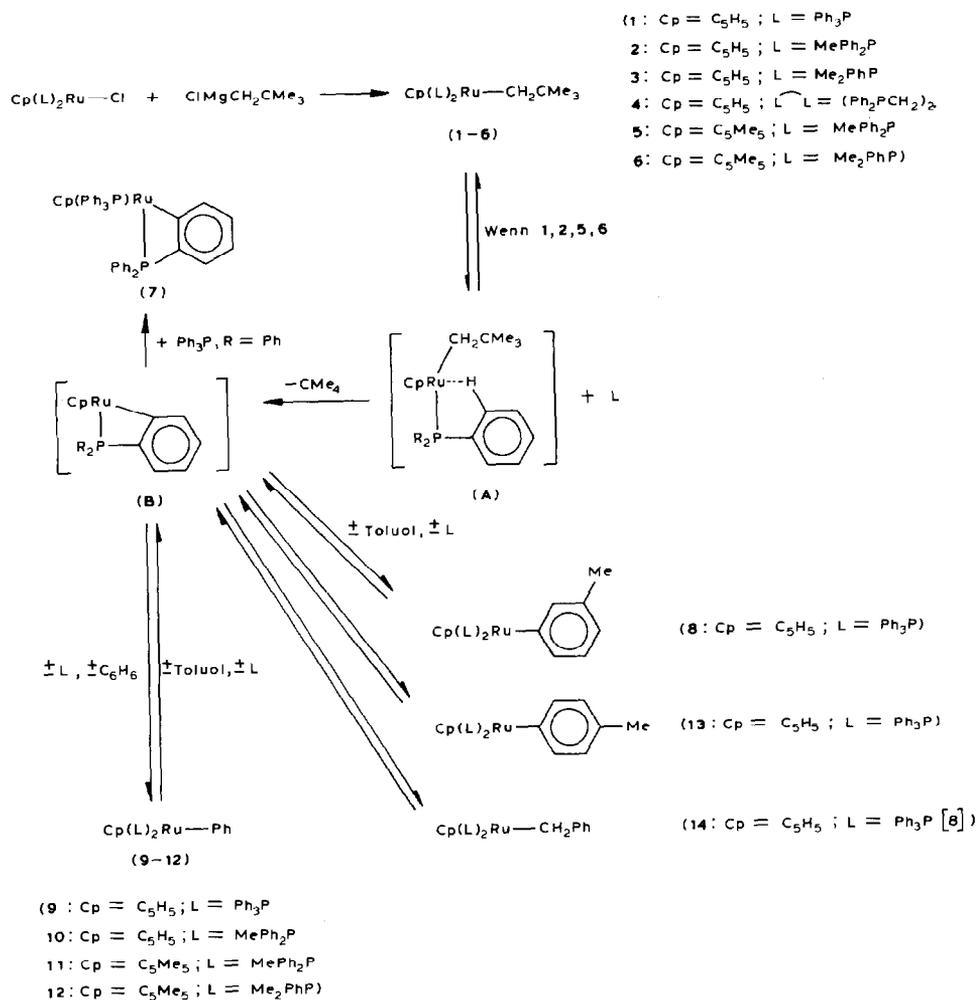
(Eingegangen den 27. Mai 1987)

**Abstract**

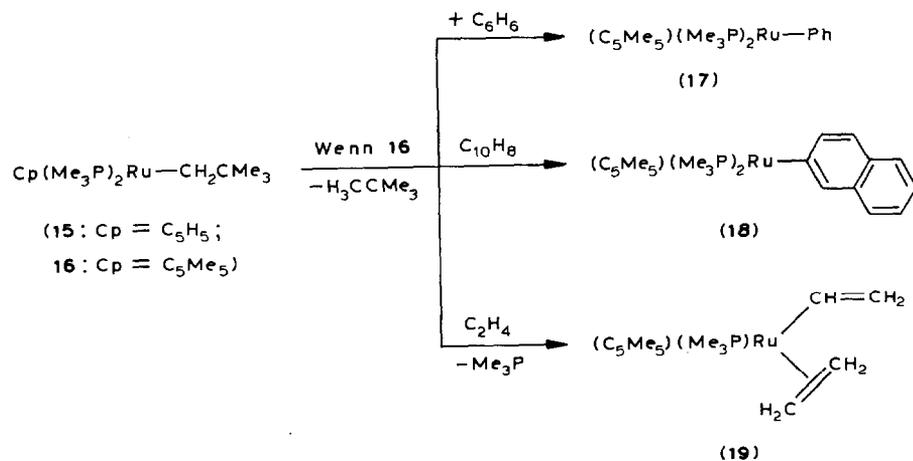
Neopentylruthenium complexes of the type  $\text{Cp}(\text{Me}_n\text{Ph}_{3-n}\text{P})_2\text{RuCH}_2\text{CMe}_3$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5; n = 0-3$ ) react with aromatic C–H bonds in benzene or toluene to give the corresponding phenyl- or tolyl-ruthenium compounds and neopentane. With toluene, a mixture of the *m*- and *p*-tolyl complexes is formed. The reactivity of the neopentylruthenium compounds decreases with increasing degree of methyl substitution at the phosphorus atom, and with bidentate phosphane ligands. A permethylated Cp group increases the reactivity.  $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Me}_3\text{P})_2\text{RuCH}_2\text{CMe}_3$  reacts also with the vinylic C–H bond of ethylene to form an ( $\eta^2$ -ethylene)vinylyl-ruthenium complex.

Bei der Fortsetzung unserer Arbeiten über Synthese und Eigenschaften von Rutheniumkomplexen des Typs  $\text{Cp}(\text{R}_3\text{P})(\text{L})\text{RuX}$  [(L =  $\text{R}_3\text{P}$ , X = H, alkyl, aryl, alkenyl) [1,2]; (L =  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Styrol; X = H, Me, Et, Pr) [3]] erhielten wir aus  $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCl}$  und Neopentylmagnesiumbromid in Toluol bei 80 °C statt der angestrebten Neopentylruthenium-Verbindung Neopentan und ein Gemisch von zwei Tolylyl-rutheniumkomplexen im Verhältnis 70–80/30–20, die als **8** und **13** identifiziert wurden, s. Schema 1. Führt man die Umsetzung in Benzol durch, wird die Phenylruthenium-Verbindung **9** erhalten. In Ethylcyclohexan entsteht das *ortho*-Metallierungsprodukt **7**. Die Reaktionen von **9** mit Toluol zum Gemisch von **8**, **13** und Benzol sind bei 60–80 °C reversibel. **14** bzw. reines **13** reagieren mit Toluol ebenfalls zu einem Gemisch von **8** und **13** gleicher Zusammensetzung [4 \*]. Wir schliessen aus diesen Befunden, dass bei der Umsetzung von  $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCl}$  mit Neopentylmagnesiumhalogenid zwar primär die Neopentylruthenium-Verbindung **1** entsteht, diese jedoch unter den Reaktionsbedingungen über das koordinativ ungesättigte, instabile **A** unter *o*-Metallierung zu **B** reagiert. Mit Benzol oder Toluol

\* Literaturnummern mit einem Sternchen deuten Bemerkungen in der Literaturliste an.



Schema 1.



Schema 2.

setzt sich **B** dann zu **9** bzw. zum Gemisch von **8** und **13** um. Bei deren Abwesenheit, z. B. in Ethylcyclohexan, stabilisiert sich **B** durch Anlagerung eines  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Liganden zu **7**, s. Schema 1.

Bei Ligandenvariation infolge Ersatzes von Phenyl- durch Methylgruppen sowie bei Komplexierung an ein bidentates Phosphan waren die Neopentylruthenium-Komplexe **2**, **3** und **4** isolierbar. **2** reagiert bei  $80^\circ\text{C}$  (8 h) mit Benzol zu **10**; **3** und **4** sind bis  $120^\circ\text{C}$  gegenüber Benzol inert.

Ersetzt man den  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden durch einen permethylierten  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Rest, so nimmt bei gleichem Phosphan die Reaktivität der Neopentylruthenium-Komplexe gegenüber Benzol oder Toluol zu. Beim Versuch der Darstellung von **5** und **6** in

Tabelle 1

Analytische und spektroskopische Daten [7\*]

	Ausb. (%)	NMR-Daten	
		$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^{13}\text{C})$ bzw. $\delta(^1\text{H})$
<b>2</b>	49	40.0 <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H: 4.70 (Cp), 1.33 (s, $\text{CH}_3$ (Neopentyl))
<b>3</b>	98	23.1 <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H: 4.57 (Cp), 1.27 (s, $\text{CH}_3$ (Neopentyl))
<b>4</b>	23	91.9 <sup>b</sup>	<sup>1</sup> H: 4.91 (Cp), 0.46 (m, Ru- $\text{CH}_2$ ), 0.82 (s, $\text{CH}_3$ )
<b>15</b>	50	12.5 <sup>a</sup>	<sup>13</sup> C: 36.5 (C(2)), 35.4 (C(3)), 20.1 (C(1))
<b>9</b>	12	51.5 <sup>a</sup>	<sup>13</sup> C: 156.6 (C(1), RuPh, <sup>2</sup> J(P-C) 16.0 Hz), 147.8 (C(2), <sup>3</sup> J(P-C) 4.1 Hz), 125.2 (C(3)) 119.7 (C(4))
<b>10</b>		41.0 <sup>d</sup>	<sup>1</sup> H: 4.34 (Cp), 6.68 (m, <i>m</i> -, <i>p</i> -H(RuPh))
<b>11<sup>e</sup></b>	23	38.8 <sup>c</sup>	<sup>13</sup> C: 165.3 (C(1), Ru-Ph, <sup>2</sup> J(P-C) 16.6 Hz), 147.8 (C(2), <sup>3</sup> J(P-C) 4.3 Hz), 124.9 (C(3)), 119.9 (C(4))
<b>12<sup>e</sup></b>		19.7 <sup>c</sup>	<sup>1</sup> H: 1.52 (m, $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 6.7 (2m, <i>m</i> -, <i>p</i> -H)
<b>17</b>		6.3 <sup>d</sup>	<sup>1</sup> H: 1.57 (m, $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.33 (m, Me(P), 6.69 (m, <i>m</i> -, <i>p</i> -H(RuPh))
<b>8</b>		51.8 <sup>b</sup>	<sup>13</sup> C: 155.8 (C(1), Ru-Tolyl, <sup>2</sup> J(P-C) 16.3 Hz), 149.2 (C(2), <sup>3</sup> J(P-C) 5.1 Hz), 133.7 (C(3)), 120.4 (C(4)), 124.8 (C(5)), 144.08 (C(6), <sup>3</sup> J(P-C) 3.6 Hz), 21.1 (Me)
<b>13<sup>e</sup></b>	13	51.4 <sup>a</sup>	<sup>13</sup> C: 149.7 (C(1), Ru-Tolyl, <sup>2</sup> J(P-C) 16.0 Hz), 147.8 (C(2), <sup>3</sup> J(P-C) 4.3 Hz), 126.7 (C(3)), 128.3 (C(4)), 20.7 (Me)
<b>14</b>	7	50.3 <sup>a</sup>	<sup>13</sup> C: 4.33 (C(1), Ru- $\text{CH}_2$ , <sup>2</sup> J(P-C) 22.4 Hz), 161.1 (C(1)(Ph)), <sup>3</sup> J(P-C) 4.8 Hz), 120.6(C(4)(Ph))
<b>18</b>	20	6.0 <sup>d</sup>	<sup>1</sup> H: 1.58 $\text{C}_5\text{Me}_5$ , 7.70 (1-H), 7.56 (3-H), 7.51 und 7.38 (5-, 8-H), 7.15 (4-H), 7.13 und 7.04 (6-, 7-H)
<b>19<sup>f</sup></b>	45	18.1 <sup>b</sup>	<sup>13</sup> C: 163.7 (C(1)(Vinyl)), <sup>2</sup> J(P-C) 23.7 Hz), 121.5 (C(2)(Vinyl)), <sup>3</sup> J(P-C) 3.9 Hz), 93.3 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 41.7 und 34.9 (Ethylen), 9.04 (Me(Cp))

<sup>a</sup> Toluol- $d_8$ . <sup>b</sup> Benzol- $d_6$ . <sup>c</sup> THF- $d_8$ . <sup>d</sup> Dioxan- $d_8$ . <sup>e</sup> Die Elementaranalysen entsprechen den berechneten Werten. <sup>f</sup> <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, 300 K):  $\delta$  7.85 (m, 1-H(Vinyl)), 6.50 (m, 2-H(*E*)(Vinyl)), 5.70 (m, 2-H(*Z*)(Vinyl)), 1.45 (s, MeCp), 0.79 (d, Me(P)); Anmerkung bei der Korrektur (2. Juli (1987): (400 MHz, 193 K). Ethenprotonen:  $\delta$  2.09 (m, 1-H), 1.67 (m, 1-H<sup>1</sup>), 1.38 (m, 2-H), 1.40 (m, 2-H<sup>1</sup>)).

Benzol bei 60 bzw. 20 °C isoliert man die Phenylruthenium-Verbindungen **11** und **12**.

Bei Abwesenheit von Phenylgruppen im Phosphanliganden isoliert man mit PMe<sub>3</sub> die Neopentylruthenium-Komplexe **15** und das in der Zwischenzeit auch von Grubbs und Bercaw [5] beschriebene **16**. **15** ist bis 120 °C gegenüber Benzol stabil, **16** reagiert zwischen 20 und 80 °C zu **17** und Neopentan [6\*]. Mit Naphthalin entsteht in 1,4-Dioxan **18**, s. Schema 2. Die Aktivierung von C–H-Bindungen bei der Reaktion von Neopentylruthenium mit Kohlenwasserstoffen ist nicht auf aromatische Systeme beschränkt. **16** reagiert mit Ethylen (90 bar) bei 80 °C in 1,4-Dioxan und bildet den ( $\eta^2$ -Ethylen)vinylruthenium-Komplex **19**, der in 45%-Ausb. in Form gelber Kristalle isoliert wurde.

Tabelle 1 fasst spektroskopische Ergebnisse zusammen.

### Literatur

- 1 H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott, Chem. Ber., 116 (1983) 159.
- 2 H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott, Chem. Ber., 116 (1983) 176.
- 3 H. Lehmkuhl, J. Grundke, G. Schroth und R. Benn, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1050.
- 4 *o*-Tolyl- und Benzylmetall-Verbindungen konnten in den Mischungen nicht mehr nachgewiesen werden (<sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P-NMR). Wahrscheinlich liegt ein Gleichgewichtsgemisch der Tolylverbindungen vor. Bei Cp\* (Me<sub>3</sub>P)(H)Rh-Tolyl-Komplexen ist das Isomerenverhältnis entsprechend **14**/*o*-Tolyl/**13**/**8** = 0/0/33/67, s. W.D. Jones und F.J. Feher, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 620.
- 5 T.D. Tilley, R.H. Grubbs und J.E. Bercaw, Organometallics, 3 (1984) 274.
- 6 Jetzt erschien eine Arbeit von Bercaw et al. in der die Autoren eine Reaktion von **16** mit Arenen erwähnen, s. R.G. Bray, J.E. Bercaw, H.B. Gray, M.D. Hopkins und R.A. Paciello, Organometallics, 6 (1987) 922.
- 7 NMR-Datensammlung Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 8 M.I. Bruce, R.C.F. Gardner, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone, M. Welling und P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1977) 621.