

Alkylruthenium(II)-Verbindungen und ihre β -H-Eliminierung zu (η^2 -Alken)hydridoruthenium-Komplexen

Herbert Lehmkuhl ^{*,1)}, Jürgen Grundke ²⁾ und Richard Mynott ^{*)}

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

Eingegangen am 14. April 1982

Durch Umsetzung von $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}$ (**1**) mit prim. Alkylmagnesiumhalogeniden (Alkyl = Et, Pr, *n*-Bu, *i*-Bu) werden die entsprechenden Alkylruthenium-Komplexe **4** – **7** erhalten. Ab ca. 50°C spalten **4** – **7** ein PPh_3 ab und bilden durch Ru- β -H-Eliminierung die (η^2 -Alken)hydridoruthenium-Komplexe **9** – **12**. Das intermediär entstehende, koordinativ ungesättigte $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}-\text{R}$ wurde bei $\text{R} = \text{Isobutyl}$ mit Ethylen (50 bar) als (η^2 -Ethylen)isobutylruthenium-Komplex **15** abgefangen. Aus mechanistischen Untersuchungen mit dem [2- D_3]Ethylkomplex **16** folgt die Reversibilität der Ru- β -H-Eliminierung. – Die Rotation des η^2 -Alken-Liganden in **9** – **12** bedingt temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren. Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen sind bei **1**, **2**, **4** – **7** bzw. **9** – **12** jeweils charakteristisch für den Verbindungstyp.

Alkylruthenium(II) Compounds and their β -H-Elimination into (η^2 -Alkene)hydridoruthenium Complexes

Reaction of $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}$ (**1**) with primary alkylmagnesium halides (alkyl = Et, Pr, *n*-Bu, *i*-Bu) leads to the corresponding alkylruthenium complexes **4** – **7**. Above 50°C **4** – **7** lose a PPh_3 molecule and form by Ru- β -H-elimination the (η^2 -alkene)hydridoruthenium complexes **9** – **12**. With $\text{R} = \text{isobutyl}$ the intermediately formed, coordinatively unsaturated $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}-\text{R}$ complex can be stabilized by complexation with ethylene (50 bar) as (η^2 -ethylene)isobutylruthenium complex **15**. Mechanistic investigations of the [2- D_3]ethyl complex **16** indicate that the Ru- β -H-elimination is reversible. – Rotation of the η^2 -alkene ligand in **9** – **12** leads to temperature-dependent ^1H NMR spectra. The ^{31}P chemical shifts of **1**, **2**, **4** – **7** and **9** – **12**, respectively, are characteristic for the corresponding type of complexes.

Ruthenium(II)-Verbindungen, z. B. $(\text{PPh}_3)_3\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}$ oder RuCl_2 ³⁾, katalysieren in homogener Phase die Hydrierung von Alkenen. Als Zwischenstufen des katalytischen Cyclus werden (η^2 -Alken)rutheniumhydride und aus diesen durch M – H-Addition an das komplexierte Alken entstehende Alkylruthenium-Verbindungen angenommen³⁾.

Wir haben unsere Arbeiten⁴⁾ über Ruthenium(II)-Komplexe des Typs $\text{Cp}(\text{PR}_3)_2\text{Ru}-\text{R}$ fortgesetzt und berichten im folgenden über die Synthese, die Eigenschaften und das thermische Verhalten entsprechender Alkylverbindungen mit mindestens einem β -ständigen Wasserstoff, die als Modelle für die Zwischenstufen bei der katalytischen Alkenhydrierung dienen können.

^{*)} ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen.

Alkyl(η^5 -cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphoran)ruthenium

Bei der Darstellung von $\eta^5\text{-Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}-\text{CH}_3$ (3), neben der Benzylverbindung⁵⁾ dem einzigen bisher bekannten Alkylruthenium-Komplex, waren Stone und Mitarb.⁶⁾ von dem entsprechenden Chlorid **1** und Methylolithium als alkylierendem Agens ausgegangen. Die Autoren verwendeten einen Überschuß an Methylolithium und zersetzten diesen hydrolytisch. Die Umsetzung von **1** mit Methylmagnesiumiodid führte unter ähnlichen Reaktionsbedingungen nicht zu **3**, sondern durch Halogenau austausch nur zu $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuI}$. Vermeidet man die hydrolytische Aufarbeitung der Reaktionsmischung, so gelingt es, auch mit Methylmagnesiumchlorid **3** in 50–70% Ausbeute zu isolieren.

Umsetzungen von **1** mit prim. Alkylmagnesiumhalogeniden verlaufen bei 20°C jedoch nicht einheitlich in Richtung der Bildung der prim. Alkylkomplexe **4**–**7**. Als weiteres Produkt entsteht unter Alken-Eliminierung die Hydridoruthenium-Verbindung **2**, s. Reaktionsschema 1. Das Ausmaß der Bildung von **2** hängt vom Alkylrest der Magnesiumverbindung ab [R = C₂H₅ (54%), n-C₃H₇ (49%), n-C₄H₉ (90%) und i-C₄H₉ (90%)] und wird bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf –10°C verringert, s. Tab. 3. Beim Umkristallisieren der Rohprodukte aus Toluol/Pentan verbleibt **2** in den Mutterlaugen, und die prim. Alkylkomplexe **4**–**7** lassen sich analysenrein gewinnen. Aus ¹H-NMR-Untersuchungen folgt, daß die Rotation um die Ru–C_{Alkyl}-Achse gehindert ist.

Reaktionsschema 1		R	Ausb. [%] ^{a)}
	1	3	CH ₃ 52
		4	CH ₂ CH ₃ 31
		5	CH ₂ CH ₂ CH ₃ 35
		6	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ 70
		7	CH ₂ CH(CH ₃) ₂ 52

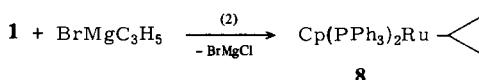
a) Reinsubstanz.

3–7

Versuche zur Darstellung von sek. oder tert. Alkylruthenium-Verbindungen durch Umsetzung von **1** mit Isopropyl-, sec-Butyl- oder tert-Butylmagnesiumchlorid führten nur zur Bildung von **2** und den entsprechenden Alkenen (Reaktion (1a)), z. B. entsteht aus **1** und sec-Butylmagnesiumchlorid ein Gemisch aus 1-Buten, *cis*- und *trans*-2-Buten im Verhältnis 79:12:9.

Ein Sonderfall einer sek. Alkylverbindung ist der Cyclopropylruthenium-Komplex **8**. Die Umsetzung von **1** mit Cyclopropylmagnesiumbromid verläuft zwar bei 20°C verhältnismäßig langsam, innerhalb von 96 h erhält man jedoch im Rohprodukt bei 94proz. Umsatz von **1** überwiegend **8** (87%) neben wenig **2** (7%), s. Reaktionsschema 2.

Reaktionsschema 2



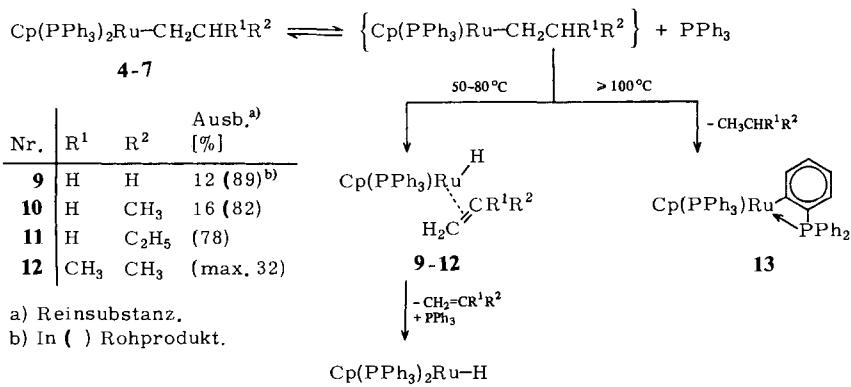
(η^2 -Alken)(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido(triphenylphosphan)ruthenium-Komplexe

Die Alkylruthenium-Verbindungen **4 – 7** sind sowohl in festem Zustand als auch in Lösung bei 20°C stabil und reagieren erst ab ca. 50°C unter Abspaltung eines Triphenylphosphans zu den (η^2 -Alken)hydridoruthenium-Komplexen **9 – 12**. Als optimal erwies sich der Temperaturbereich zwischen 60 und 80°C, allerdings wird durch Weiterreaktion des abgespaltenen Triphenylphosphans mit **9 – 12** in einem von der Komplexbildungstendenz des η^2 -gebundenen Alkens abhängigen Ausmaß **2** gebildet, s. Reaktionsschema 3 und Tab. 4. Relativ große Verdünnungen (ca. 0.2 g **4 – 7**/100 ml Toluol) verlangsamen die Abreaktion zu **2**. So werden beim Erhitzen von **4** bzw. **5** auf 80°C innerhalb 1 – 2 h nur 4 – 7% **2** gebildet, bei **6** sind es nach 1 h 14% und nach 2 h 27%, und **7** ist innerhalb 1 h vollständig in **2** umgewandelt. Daß dabei **12** als Zwischenstufe durchlaufen wird, erkennt man am Auftreten charakteristischer ^1H - und ^{31}P -NMR-Signale bei –11.21 (Ru – H, d) bzw. 75.3 ppm (PPh_3) während der Thermolyse bei 70°C. Maximal erhält man ca. 32% **12** im Reaktionsgemisch, s. Tab. 4. Die Resonanzlinien für **12** verschwinden im Verlauf der Thermolyse wieder, und statt dessen treten die NMR-Signale von **2** bei –11.31 (Ru – H, t) bzw. 67.5 ppm (Ru – PPh_3) auf. Offenbar ist Isobuten in **12** wesentlich schwächer komplexiert als Ethylen, Propen oder 1-Buten in **9 – 11** und wird daher leicht durch Triphenylphosphan substituiert, s. Reaktionsschema 3.

Trotz hohen Gehaltes der Rohprodukte an **9** (89%), **10** (82%) bzw. **11** (78%) war die Isolierung analysenreiner Substanzen wegen guter Löslichkeiten sehr verlustreich und zeitaufwendig.

Werden **4 – 7** auf 100°C erhitzt, so sind in den Reaktionsmischungen nach 24 h keine (η^2 -Alken)hydridoruthenium-Komplexe mehr nachweisbar (^1H - und ^{31}P -NMR). Neben **2** bildet sich durch Metallierung einer *ortho*-Position im Phenylrest eines Phosphanliganden unter Abspaltung von Alkan die bekannte⁷⁾ Verbindung **13**, s. Reaktionsschema 3 und Tab. 1.

Reaktionsschema 3



Tab. 1. Bildung von **2** und **13** beim Erhitzen von **4** – **7** auf 100°C (24 h; [D₈]Toluol)

Verb. Nr.	Produktverteilung ^{a)} [%]		Abgespaltener Kohlenwasserstoff
	2	13	
4	5	70 ^{b)}	C ₂ H ₆
5	47	53	C ₃ H ₆ :C ₃ H ₈ = 47:53
6^{c)}	84	16	C ₄ H ₁₀ :1-Buten:(Z)-2-Buten:(E)-2-Buten = 23:4:25:48
7	100	0	Isobuten

a) Durch ³¹P-NMR bestimmt. – b) Enthielt noch 25% nicht identifizierter Ru-Verbindungen. –

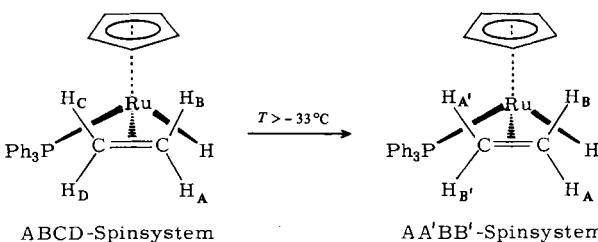
c) In [D₆]Benzol.

NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Struktur der (η^2 -Alken)hydrido-ruthenium-Komplexe **9** – **12**

Aus Kristallstrukturuntersuchungen von Komplexen des Typs Cp(PR₃)(L)Ru – X (X = Cl, R = Ph bzw. CH₃, L = PR₃^{8,9)} sowie X = η^1 -2-Methylallyl, R = Ph, L = P(CH₃)₃¹⁰⁾ kann die geometrische Anordnung der vier Liganden um das Ru als verzerrt tetraedrisch oder pseudooktaedrisch beschrieben werden, je nachdem ob man den Cyclopentadienylrest als punktförmigen oder als drei Koordinationsstellen besetzenden Liganden auffaßt. Der Grad der Verzerrung ist durch die sterischen Gegebenheiten der Liganden bedingt. Für **1** wurden folgende Winkel bestimmt⁸⁾: P1 – Ru – P2 = 103.99°, Cl – Ru – P1 = 90.41° und Cl – Ru – P2 = 89.05°. Beim PMe₃⁸⁾ und beim η^1 -2-Methylallyl-Komplex¹⁰⁾ sind die entsprechenden Werte 94.7, 89.7 und 90.1° bzw. 98.9, 90.3 und 88.5°.

Für die Komplexe **9** – **12** mit X = H und L = η^2 -Alken kann eine ähnliche verzerrt tetraedrische Geometrie um das Ru-Atom angenommen werden, wenn das Alken mit dem Mittelpunkt der C=C-Bindung ebenfalls als punktförmiger Ligand betrachtet wird.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **9** zeigt unterhalb – 33°C das Spektrenmuster eines ABCD-Spinsystems für die vier nicht äquivalenten Protonen des komplexgebundenen Ethylens, s. Tab. 7. Durch NOE-Experimente konnten die chemischen Verschiebungen bei 0.71, 1.84, 2.44 und 0.35 ppm den Protonen H_A – H_D zugeordnet werden, s. Abb. 1. H_D zeigt eine Kopplung von 13 Hz mit dem Phosphor, s. Tab. 7. Bei 80°C werden zwei breite Signalgruppen für jeweils zwei Protonen bei 2.05 und 1.60 ppm (80 MHz, [D₆]Benzol) beobachtet. Dieser Befund steht im Einklang mit einer im Verhältnis zur ¹H-NMR-Zeitskala raschen Rotation des Ethylens um die Koordinations-

Abb. 1. Rotation des Ethylens um die Koordinationsbindungsachse in **9**

bindungsachse. Durch Magnetisierungstransfer wurde bewiesen, daß die *trans*-ständigen Protonen ihre Plätze tauschen, während *cis*- und geminale Protonen nicht ineinander übergeführt werden. Die ^{31}P -H-Kopplung bleibt erhalten. Dies ist ein Beweis dafür, daß der Austausch der Protonen nicht über ein Dissoziationsgleichgewicht erfolgt.

Die Protonen des komplexgebundenen Ethylenes zeigen Hochfeldverschiebungen $\Delta\delta$ um -4.9 (H_D), -4.6 (H_A), -3.5 (H_B) und -2.9 ppm (H_C). Die vicinalen Kopplungskonstanten der Ethylenprotonen sind durch die Komplexierung erniedrigt, s. Tab. 7.

Ersetzt man in **9** Ethylen durch das prochirale Propen, so sind bei **10** infolge des Chiralitätszentrums am Ru vier diastereomere Formen zu erwarten, von denen jeweils zwei durch Rotation um die Koordinationsbindungsachse ineinander überführbar sind. Dementsprechend wird im ^{31}P -NMR-Spektrum Aufspaltung des Resonanzsignals beobachtet.

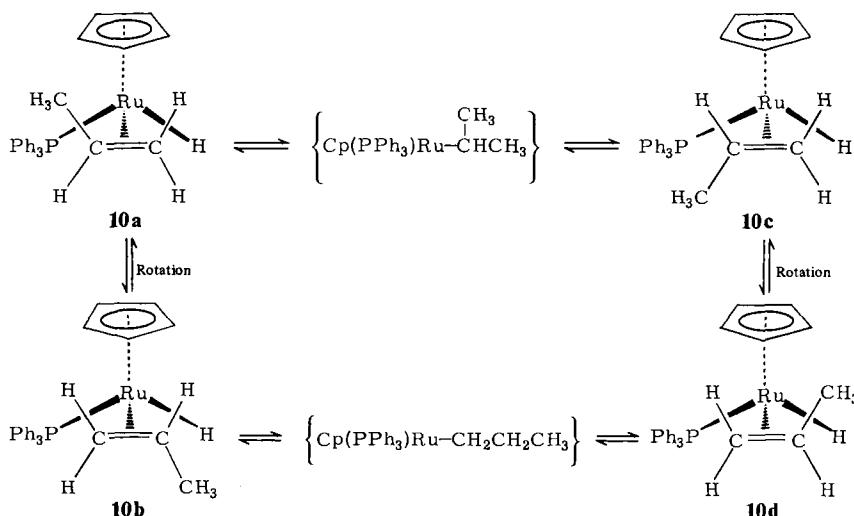


Abb. 2. Die diastereomeren Formen von **10**

Im temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektrum von **10** sind bei -62°C zwei Diastereomere unterscheidbar, denen auf der Grundlage von NOE-Experimenten und an Hand der $^3J_{\text{P},\text{H}}$ -Kopplung die Strukturen **10a** und **10d** zugeschrieben werden; sie treten im Verhältnis 37:63 auf. Die Population der beiden anderen Isomeren **b** und **c** ist so gering, daß deren Resonanzlinien aus Intensitätsgründen im ^1H -NMR-Spektrum nicht sicher zugeordnet werden konnten. Ihre Anwesenheit zeigt sich durch Änderung der chemischen Verschiebungen mit der Temperatur um bis zu 0.39 ppm (Ru—H) zwischen -63 und $+67^\circ\text{C}$ und an der Verbreiterung der Resonanzlinien beim Nebenisomeren zwischen -13 und 27°C infolge der Gleichgewichtseinstellung der Rotameren. Mittels NOE- und Magnetisierungstransfer-Experimenten beobachtet man bei 67°C eine offenbar über Propylruthenium-Zwischenstufen verlaufende Umwandlung der Diastereomeren **10a** und **10d** ineinander. Hierfür kann ein Mechanismus über eine Abdis-

soziation des Alkens ausgeschlossen werden, da die ^{31}P -Kopplung des olefinischen Protons an C-2 in **10a** und *E*-ständig zu CH_3 in **10d** erhalten bleibt.

Die ^{13}C -NMR-Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ gegenüber freiem Propen betragen bei **10** ca. -87 bis -89 ppm für C-1 und ca. -91 bis -93 ppm für C-2.

Obwohl **11** bisher nicht in analysenreiner Form isoliert werden konnte, waren aus den ^{13}C -NMR-Spektren folgende Aussagen möglich:

1. Ca. 75% liegen als 1-Buten-Komplex mit **10d** entsprechender Struktur vor. Dies ergibt sich aus den Signallagen, den Kopplungen $^1J_{\text{C},\text{H}}$ sowie aus den Multiplizitäten einer gated-entkoppelten Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums. Die Komplexierungsverschiebungen der olefinischen C-Atome betragen -88 bzw. -90 ppm. Das Atom C-1 des η^2 -gebundenen 1-Butens zeigt eine ähnliche Kopplung von 3.4 Hz mit dem benachbarten Phosphor wie C-1 des Propens in **10d** ($J_{\text{P},\text{C}} = 3.6$ Hz), s. Tab. 7.

2. Die δ -Werte des komplexierten 1-Butens in der Nebenkomponente (ca. 15%) sind denen der Hauptkomponente **11d** sowie **10d** und **a** sehr ähnlich, was auf ein Diastereomer des **11d** hindeutet.

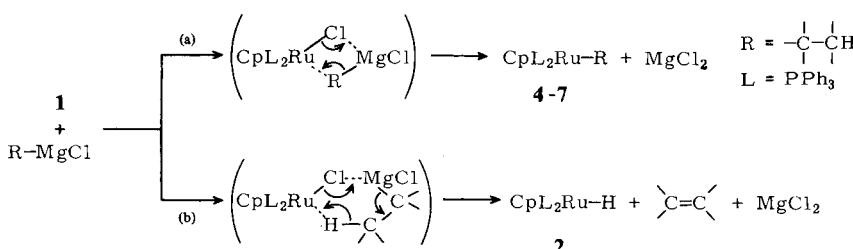
3. Als Verunreinigungen wurden **6** (ca. 5%) und **2** (ca. 5%) nachgewiesen.

Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung und der Umlagerung der Alkylruthenium-Komplexe

Es wurde bereits erwähnt, daß die Alkylruthenium-Komplexe **4 – 7** bei 20°C stabil sind. Die Bildung von **2** erfolgt erst oberhalb ca. 50°C mit merklicher Geschwindigkeit und verläuft primär über die (η^2 -Alken)hydridoruthenium-Komplexe **9 – 12**, die dann mit Triphenylphosphan mit vom komplexgebundenen Alken abhängiger Geschwindigkeit zu **2** reagieren, s. Reaktionsschema 3. Das bei der Umsetzung von **1** mit Alkylmagnesiumhalogeniden zwischen -30 und 20°C gebildete **2** sollte daher nicht über Alkylruthenium-Komplexe des Typs **4 – 7**, sondern auf einem anderen Reaktionsweg entstehen. Die Bildung von **2** wird nur bei der Umsetzung solcher Organomagnesium-Verbindungen beobachtet, deren Alkylreste β -H-Atome enthalten. Der Anteil an **2** im Rohprodukt steigt dabei mit zunehmender Zahl der β -Wasserstoffe im Alkylrest an.

Für den Austausch elektronegativer Liganden zwischen zwei Metallen werden Übergangszustände bzw. Zwischenstufen mit den auszutauschenden Gruppen als μ -Brücken diskutiert, die dann so abreagieren, daß der elektronegativere Rest bevorzugt an das elektropositivere Metall geht, s. Reaktionsschema 4, Weg (a). Dieser Weg würde zu **4 – 7** führen. Als alternativen Reaktionsweg zu **2** diskutieren wir die Bildung eines sechsgliedrigen Übergangszustands, aus dem heraus ein β -Wasserstoff des an Mg ge-

Reaktionsschema 4



bundenen Alkylrestes direkt unter Alken-Eliminierung auf Ru übertragen wird, s. Reaktionsschema 4, Weg (b).

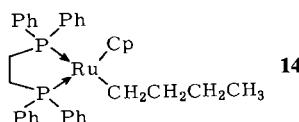
Die (η^2 -Alken)hydridoruthenium-Komplexe **9** – **12** entstehen aus den Alkylverbindungen **4** – **7** unter Abspaltung eines Triphenylphosphans. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung wird durch überschüssiges Triphenylphosphan verlangsamt, s. Tab. 2.

Tab. 2. Umwandlung von **4** in **9** in $[D_8]$ Toluol bei $80^\circ C$. A: ohne zusätzliches PPh_3 ; B: bei 3.4fachem Überschuß an PPh_3

Reaktionszeit [h]	9	Produktverteilung [%]a)				2	B
		A	B	4	A		
1	86	42		10	56	4	2
2	86	55		7	43	7	2

a) Durch ^{31}P -NMR bestimmt.

Chelatisierende Diphosphane stabilisieren die Alkylruthenium-Verbindungen beträchtlich. Komplex **14** mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan als Chelatliganden bleibt beim Erhitzen auf $180^\circ C$ (1 h, Toluol) unverändert.

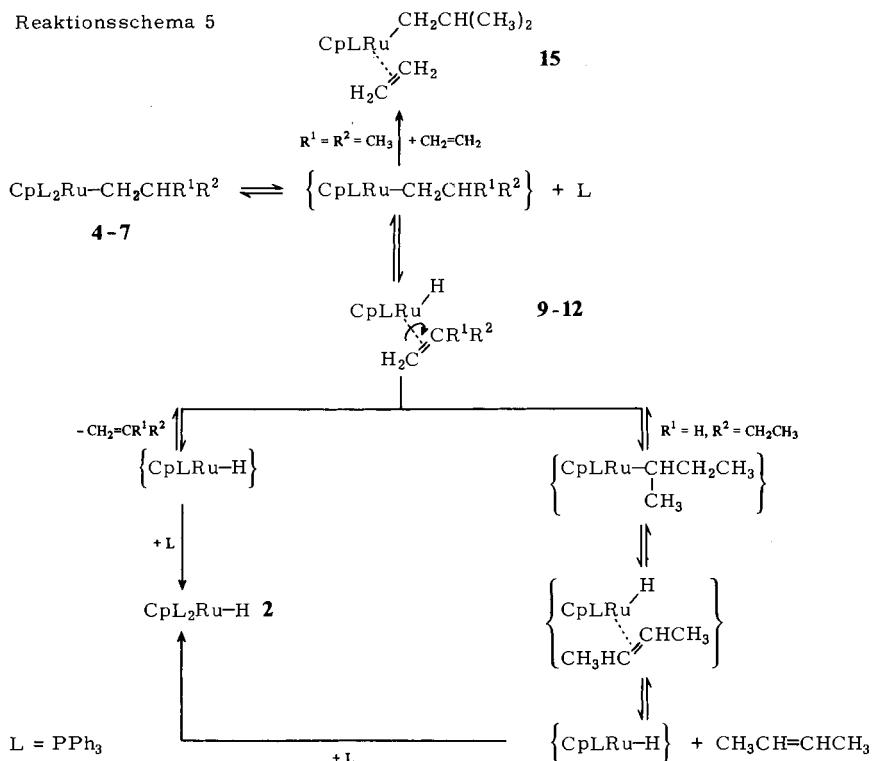


Man kann daraus schließen, daß der Ru- β -H-Eliminierung ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen Bis- und Monophosphan-Komplex entsprechend Reaktionsschema 5 vorgelagert ist und die Bildung von **9** – **12** aus dem koordinativ ungesättigten Monophosphan-Komplex heraus erfolgt. Diese β -H-Eliminierung muß rasch sein, da die Zwischenstufe während der Thermolyse 1H -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar war. In Gegenwart von Ethylen läßt sie sich jedoch als η^2 -Ethylenkomplex, z. B. **15**, abfangen: Erhitzt man **7** in Toluol 4 h unter Ethylendruck (50 bar) auf $70^\circ C$, so erhält man bei 94proz. Umsatz den (η^2 -Ethylen)isobutylruthenium-Komplex **15** neben freiem Triphenylphosphan. Die freie Koordinationsstelle des sonst spontan zur β -H-Eliminierung neigenden (Monophosphan)alkylruthenium-Komplexes wird offenbar genügend rasch durch Ethylen besetzt, so daß es nicht mehr zur Wechselwirkung zwischen Ru und dem β -H-Atom des Alkylrestes kommen kann.

Die vier nichtäquivalenten Protonen des η^2 -gebundenen Ethylen in **15** zeigen bei $-62^\circ C$ das Spektrenmuster eines ABCD-Spinsystems. Die 1H -NMR-Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ betragen -3.9 bis -2.4 ppm.

Die Metall- β -H-Eliminierung aus einem Alkylmetall und die Hydridometall-Addition an ein Alken sind umkehrbare Reaktionen. Beim (Monophosphan)alkylruthenium scheint das Gleichgewicht ganz auf der Seite der (η^2 -Alken)hydrido-Komplexe zu liegen. Um die Reversibilität zu prüfen, wurde die in β -Stellung trideuterierte $[D_3]E$ thylverbindung **16** dargestellt und durch einstündiges Erhitzen in Benzol auf $80^\circ C$ in den η^2 -Alkenkomplex übergeführt. Bei Reversibilität von β -H(D)-Eliminierung und Ru-H(D)-Addition an das komplexierte Ethylen sollte eine Umverteilung von

Reaktionsschema 5



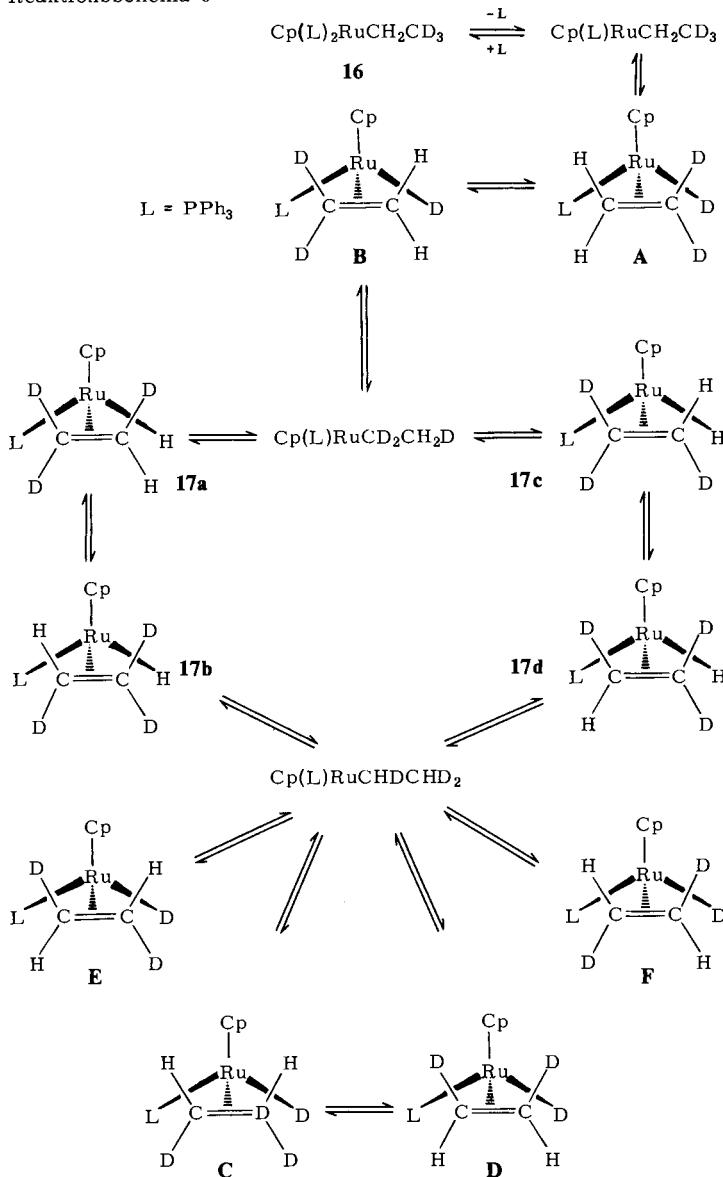
H und D zu beobachten sein, s. Reaktionsschema 6. Im η^2 -Ethylenkomplex **17** sind dann fünf unterscheidbare Plätze mit zwei H und drei D zu belegen. Es können daher maximal zehn Isomere einschließlich der Rotameren auftreten.

Die vier möglichen diastereomeren Komplexe mit η^2 -gebundenem $[\text{D}_3]\text{Ethylen}$ **17a-d** können $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch anhand von chemischer Verschiebung und Multiplizität des jeweils einzigen Protons im Alkenteil eindeutig nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit den $^1\text{H-NMR}$ -Werten von **9** ermöglicht eine Zuordnung zu den Strukturen **a-d**: $\delta = 0.71$ (**17a**), 2.41 (**17b**), 1.79 (**17c**) und 0.25 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 13$ Hz) für **17d**. **17a** und **17b** bzw. **17c** und **17d** sind durch Rotation des Alkens um die Koordinationsbindungsachse ineinander überführbar. Die Diastereomeren **17a-d** entstehen im Verhältnis 1:1:1:1. Damit ist hier, anders als beim Propenkomplex **10**, keine Bevorzugung bestimmter rotamerer oder diastereomerer Formen zu erkennen.

Bei der Darstellung der η^2 -Alkenkomplexe **9-12** aus **4-7** steigt unter gleichen Reaktionsbedingungen der Anteil an **2** in folgender Reihe des komplexgebundenen Alkens an: Ethylen < Propen < 1-Buten < Isobuten. Beim Isobuten wurde das auf die schlechtere Komplexierungstendenz zurückgeführt, s. S. 161. Größere Unterschiede im Komplexierungsverhalten von Propen und 1-Buten waren jedoch nicht zu erwarten.

Untersucht man das bei der Bildung von **2** aus **11** bei 100°C abgespaltene Gas, so stellt man fest, daß der olefinische Anteil zu ca. 95% aus einem *E,Z*-Gemisch (2:1) der

Reaktionsschema 6

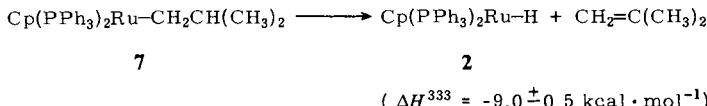


2-Butene besteht, s. Tab. 1. Dies kann dadurch erklärt werden, daß aus **11** durch inverse Ru-H-Addition ($\text{Ru} \rightarrow \text{C}-2$) auch 2-Butylmetallverbindungen entstehen, deren β -H-Eliminierung gemäß Reaktionsschema 5 zum η^2 -2-Butenkomplex führen kann. Diese Verbindung sollte aufgrund der geringeren Komplexbildungstendenz mehrfach substituierter Ethylene, vgl. auch Isobuten, leicht dissoziieren und mit dem anwesenden Triphenylphosphoran **2** bilden.

Abschätzung der Differenz der Bindungsdissoziationsenthalpien von Alkyl- und Hydridoruthenium

Für die glatt verlaufende Umwandlung von **7** in **2** und nicht komplexiertes Isobuten wurde die Reaktionsenthalpie zu $-9.0 \pm 0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt¹¹⁾, s. Reaktionsschema 7.

Reaktionsschema 7



Unter Verwendung tabellierter Werte für die Hydrierungsenthalpie von Isobuten ($-28 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)¹²⁾ und die Bindungsdissoziationsenthalpien von $\text{H} - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ($101 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)¹³⁾ und Wasserstoff ($104 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)¹⁴⁾ lässt sich die Differenz der Bindungsdissoziationsenthalpien von $\text{Ru} - \text{H}$ und Ru-Alkyl in Verbindungen des hier beschriebenen Typs zu $40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ abschätzen.

³¹P- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Die ^{31}P -NMR-Signale der Komplexe **1 – 16** sind auch bei Gegenwart von Triphenylphosphan scharfe, gut aufgelöste Singulets, da kein schneller Austausch zwischen freiem und komplexiertem PPh_3 vorliegt. Die chemischen Verschiebungen des komplexgebundenen Phosphans sind in den jeweiligen Verbindungstyp charakteristischen Bereichen, s. Tab. 8 sowie die nachfolgende Arbeit. So werden für die Alkylkomplexe **3 – 8** und **16** δ_{p} -Werte zwischen 52.9 und 54.5, für die Bis(triphenylphosphan)hydridoruthenium-Verbindung **2** von 67.5 sowie für die (η^2 -Alken)hydridoruthenium-Komplexe **9 – 12** δ_{p} -Werte zwischen 75.3 und 77.3 beobachtet. Somit lassen sich die Reaktionen ^{31}P -NMR-spektroskopisch gut verfolgen und Art und Verteilung der PPh_3 -enthaltenen Reaktionsprodukte bestimmen.

Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der Alkylruthenium-Komplexe **3** – **8** und **14** mit denen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe zeigt, daß die Signale der Atome C-1 um ca. –11 ppm zu höherem Feld und die der Atome C-2 bzw. C-3 um ca. 18 bzw. 5 ppm tieffeldverschoben werden. Eine Ausnahme bildet **3**, bei dem eine wesentlich größere Hochfeldverschiebung für C-1 von –24,2 ppm beobachtet wird.

Die Komplexe **1 – 8** und **14** enthalten zwei P-Atome. Wegen magnetischer Inäquivalenz der beiden P-Kerne in den ^{13}C -Isotopomeren werden die Signale der C-Kerne der Phosphanliganden als X-Teile eines AA'X- oder ABX-Systems beobachtet. $^2J_{\text{P,P}}$ kann durch Simulation bestimmt werden, s. Tab. 6.

H. L. und J. G. danken Frau Dr. *Anna Rusińska* und den Herren Dr. *Reinhard Benn* und *Gerhard Schröth* für umfangreiche ^1H -NMR-Untersuchungen, insbesondere zur Struktur der Komplexe **9** und **10** und über deren strukturdynamisches Verhalten.

Experimenteller Teil

Die Versuche mit Organomagnesium- und Organoruthenium-Verbindungen wurden unter Argon und in getrockneten Apparaturen ausgeführt. Ether, Pentan und Toluol wurden nach Vortrocknen über CaCl_2 und anschließend Natrium in Destillationsapparaturen mit Kreislauf des Lösungsmittels über einer Kalium-Natrium-Legierung getrocknet. Die für NMR-Untersuchungen benötigten Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ und CD_2Cl_2 wurden über Natriumtetraethylaluminat, $[\text{D}_{10}]\text{Ether}$ über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Die säulenchromatographischen Trennungen wurden mit Kieselgel 60 (Fa. Merck), 0.063 – 0.2 mm, durchgeführt. Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim, aus. Für die NMR-Untersuchungen wurden folgende Geräte eingesetzt: Bruker WP 80-FT (^1H - und ^{31}P -NMR), Bruker WH 400-FT (^1H - und ^{13}C -NMR) und Varian XL 100-FT (^{13}C -NMR).

1 wurde nach Lit. ^{6, 15, 16} in 94proz. Ausb. und $[\text{1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan}](\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium-chlorid}$ nach Lit. ^{16, 17} in 56proz. Ausb. erhalten. Die Organomagnesium-Verbindungen wurden nach üblichen Verfahren ¹⁸ dargestellt. $[\text{2-D}_3]\text{Ethylmagnesiumbromid}$ wurde ausgehend von käuflicher $[\text{D}_3]\text{Essigsäure}$ über die Reaktionsfolge $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D} \rightarrow \text{CD}_3\text{COCl}$ ¹⁹ $\rightarrow \text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ¹⁹ $\rightarrow \text{CD}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ²⁰ $\rightarrow \text{CD}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ in 29proz. Ausb. erhalten.

Umsetzungen von 1 mit Alkylmagnesiumhalogeniden: Zur Optimierung der Bedingungen für die Darstellung der Alkylkomplexe 4 – 7 wurden Toluollösungen von 1 bei -80°C zu einem ca. 6fachen Überschuß des entsprechenden Organomagnesiumhalogenids in Ether (ca. 1 – 2 M) gegeben und anschließend 24 h bei -10 bzw. $+20^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bei der betreffenden Temp., Aufnehmen des Rückstands in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ und Filtration wurde die Produktverteilung bestimmt (^{31}P -NMR), s. Tab. 3.

Tab. 3. Rohproduktverteilungen aus der Umsetzung von 1 mit Alkylmagnesiumhalogeniden (Molverhältnis 1:6, 24 h)

R	R – MgX	X	Reaktions- temp. [$^\circ\text{C}$]	Produktverteilung [%] ^{a)}		
				Alkyl- Verb.	2	Sonstige
CH_2CH_3		Br	20	35 (4)	54	11 (9)
			-10	67	33	0
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		Cl	20	51 (5)	49	0
			-10	67	33	0
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		Cl	20	88 (6)	9	3 (11)
			-10	88	6	6 (11)
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		Cl	20	82 (7)	9	9 (12)
			-10	74	20	6 (12)

a) Aus ^{31}P -NMR-Daten bestimmt.

Darstellung der Komplexe 3 – 8, 14 und 16

Allgemeine Vorschrift: Bei -80°C werden zu einer 1 – 2 M etherischen Lösung mit 18 – 36 mmol des entsprechenden Organomagnesiumhalogenids 220 – 240 ml einer auf -80°C gekühlten Toluollösung von 3 – 6 mmol 1 gegeben und nach Erwärmen auf -10°C 24 h bei dieser Temp. gehalten. Nach Abziehen der Lösungsmittel bei $-10^\circ\text{C}/0.01$ Torr und Trocknen des Rückstands bei $20^\circ\text{C}/0.001$ Torr wird dieser bei -10°C mit 220 – 440 ml Toluol ausgerührt. Es wird über eine D3-Kühlmantelfritte (-10°C) filtriert und bei dieser Temp. das Filtrat auf ca. 20 ml eingegengt. Nach Zugabe von 150 – 400 ml *n*-Pentan kühlt man zur Kristallisation auf -80°C , trennt die Mutterlauge mittels einer D4-Tauchfritte ab und trocknet den Rückstand 24 h bei $20^\circ\text{C}/0.001$ Torr.

(η⁵-Cyclopentadienyl)ethylbis(triphenylphosphan)ruthenium (4): Aus 2.2 g (3.0 mmol) **1** in 220 ml Toluol und 10.1 ml einer 1.78 M etherischen Lösung mit 18 mmol Ethylmagnesiumbromid werden 670 mg (0.93 mmol; 31%) **4** erhalten.

$C_{43}H_{40}P_2Ru$ (719.8) Ber. C 71.75 H 5.60 P 8.61 Ru 14.04
Gef. C 71.68 H 5.54 P 8.52 Ru 14.12

(η⁵-Cyclopentadienyl)([2-D₃]ethyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium (16): Aus 4.4 g (6.0 mmol) **1** in 440 ml Toluol und 34 ml einer 1.06 M etherischen Lösung mit 36 mmol [2-D₃]Ethylmagnesiumbromid werden 557 mg (0.77 mmol; 13%) **16** erhalten.

$C_{43}H_{37}D_3P_2Ru$ (722.8) Ber. C 71.45 P 8.57 Ru 13.98
Gef. C 71.38 P 8.52 Ru 13.86

(η⁵-Cyclopentadienyl)propylbis(triphenylphosphan)ruthenium (5): Aus 2.2 g (3.0 mmol) **1** in 220 ml Toluol und 8.9 ml einer 1.83 M etherischen Lösung mit 18 mmol *n*-Propylmagnesiumchlorid werden 765 mg (1.04 mmol; 35%) **5** erhalten.

$C_{44}H_{42}P_2Ru$ (733.8) Ber. C 72.02 H 5.77 P 8.44 Ru 13.77
Gef. C 72.14 H 5.69 P 8.36 Ru 13.84

n-Butyl(η⁵-cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium (6): Aus 4.4 g (6.0 mmol) **1** in 440 ml Toluol und 22.7 ml einer 1.6 M etherischen Lösung mit 36.3 mmol *n*-Butylmagnesiumchlorid werden 3.16 g (4.23 mmol; 70%) **6** erhalten.

$C_{45}H_{44}P_2Ru$ (747.9) Ber. C 72.27 H 5.93 P 8.28 Ru 13.51
Gef. C 72.19 H 6.03 P 8.22 Ru 13.43

(η⁵-Cyclopentadienyl)isobutylbis(triphenylphosphan)ruthenium (7): Aus 4.4 g (6.0 mmol) **1** in 440 ml Toluol und 36.5 ml einer 0.99 M etherischen Lösung mit 36 mmol Isobutylmagnesiumchlorid werden 2.34 g (3.13 mmol; 52%) **7** erhalten.

$C_{45}H_{44}P_2Ru$ (747.9) Ber. C 72.27 H 5.93 P 8.28 Ru 13.51
Gef. C 72.20 H 5.90 P 8.36 Ru 13.44

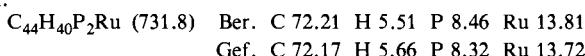
*[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan](*n*-butyl)(η⁵-cyclopentadienyl)ruthenium (14):* Aus 1.8 g (3.0 mmol) [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan](η⁵-cyclopentadienyl)ruthenium-chlorid in 250 ml Toluol und 11.2 ml einer 1.6 M etherischen Lösung mit 18 mmol *n*-Butylmagnesiumchlorid werden 556 mg (0.89 mmol; 30%) **14** erhalten.

$C_{35}H_{38}P_2Ru$ (621.7) Ber. C 67.62 H 6.16 P 9.96 Ru 16.26
Gef. C 67.60 H 6.13 P 10.05 Ru 16.11

(η⁵-Cyclopentadienyl)methylbis(triphenylphosphan)ruthenium (3): Zu 2.2 g (3.0 mmol) **1** in 220 ml Toluol werden 19.8 ml einer 0.91 M etherischen Lösung mit 18 mmol Methylmagnesiumchlorid gegeben und 24 h bei 20°C gerührt. Abziehen der Lösungsmittel i. Vak., Trocknen des Rückstands bei 20°C/0.01 Torr, Aufschämmen in 100 ml Toluol und Filtration werden wiederholt, zum Filtrat gibt man 200 ml *n*-Pantan und hält die Lösung zur Kristallisation 21 d bei -25°C. Die Mutterlauge trennt man mittels einer D4-Tauchfritte ab und trocknet die Kristalle bei 20°C/0.001 Torr (16 h). Es werden 1.098 g (1.56 mmol; 52%) **3** erhalten. Die Identifizierung erfolgte durch NMR-Spektroskopie (s. Tab. 5) und Vergleich mit authentischem Material.

(η⁵-Cyclopentadienyl)(cyclopropyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium (8): Zu einer Lösung von 2.75 g (3.76 mmol) **1** in 275 ml Toluol werden 4.44 g (15.0 mmol) Cyclopropylmagnesiumbromid-dietherat in 13 ml Ether gegeben und 6 d bei 20°C gerührt. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird der bei 20°C/0.001 Torr (16 h) getrocknete Rückstand in 440 ml Toluol aufgeschämmt und filtriert. Mit dem Filtrat wiederholt man Einengen, Trocknen und Aufnehmen des Rückstands zweimal, löst dann in einem Gemisch aus 10 ml Toluol und 100 ml *n*-Pantan und hält diese Lö-

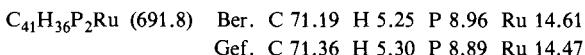
sung zur Kristallisation 7 d bei -25°C . Auch die Kristallisation wird wiederholt. Nach Abtrennen der Mutterlauge und Trocknen der Kristalle bei $20^\circ\text{C}/0.001$ Torr werden 487 mg (0.67 mmol; 18%) **8** erhalten.



*Umsetzungen von **1** mit sek. und tert. Alkylmagnesiumchloriden zu **2***

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 3–6 mmol **1** in 220–440 ml Toluol werden 1–3 M etherische Lösungen mit 18–36 mmol Isopropyl-, *sec*-Butyl- bzw. *tert*-Butylmagnesiumchlorid gegeben und 18 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen der Lösungsmittel bei $20^\circ\text{C}/0.01$ Torr wird der Rückstand in 200 ml Toluol aufgeschlämmt und über eine D4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird über eine Säule (Kieselgel 60; 18 \times 4 cm, Toluol) chromatographiert und mit Aceton eluiert. Das vom Aceton befreite Eluat löst man in 50 ml Toluol, filtriert und hält das Filtrat nach Zugabe von 200 ml *n*-Pentan 6 d bei -25°C . Die Kristalle werden nach Abtrennen der Mutterlauge bei $20^\circ\text{C}/0.001$ Torr (16 h) getrocknet.

*(η^5 -Cyclopentadienyl)hydridobis(triphenylphosphan)ruthenium (**2**):* Aus 4.4 g (6.0 mmol) **1** und 36 mmol Isopropylmagnesiumchlorid werden 2.94 g (4.25 mmol; 71%) **2** erhalten. 2.2 g (3.0 mmol) **1** und 18 mmol *sec*-Butylmagnesiumchlorid ergeben 1.396 g (2.00 mmol; 67%) **2** und 4.4 g (6.0 mmol) **1** und 36 mmol *tert*-Butylmagnesiumchlorid 2.91 g (4.21 mmol; 70%) **2**.



*Thermolysen der Komplexe **4**–**7**:* Zur Optimierung der Bedingungen zur Darstellung der (η^2 -Alken)hydridoruthenium-Komplexe **9**–**12** werden Proben von **4**–**7** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ erwärmt. Die Bildung von **9**–**12** wird ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt, s. Tab. 4.

Tab. 4. Bildung von **9**–**12** und **2** beim Erhitzen von **4**–**7** auf 80°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$

Alkyl-Ru Nr.	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%]	CpL(Alken)RuH	Produktverteilung [%] ^{a)}			Sonst.
				2	13		
4	1	90	96 (9)	4	0		0
	24	96	57	15	0		28
5	1	94	95 (10)	5	0		0
	24	98	66	31	0		3
6	1	91	86 (11)	14	0		0
	24	94	27	65	8		0
7	0.08 ^{b)}	46	69 (12)	31	0		0
	0.25 ^{b)}	66	27	73	0		0
	1	89	0	100	0		0

^{a)} Aus ^{31}P -NMR-Daten bestimmt. – ^{b)} 70°C .

*Darstellung der Komplexe **9**–**11***

*(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -ethylen)hydrido(triphenylphosphan)ruthenium (**9**):* 1.1 g (1.53 mmol) **4** in 550 ml Toluol werden 2 h bei 80°C gehalten. Nach raschem Abkühlen wird bei 0°C Toluol abgezogen, der Rückstand in einem Gemisch aus 15 ml Ether und 15 ml *n*-Pentan gelöst, filtriert und 6 d bei -25°C gehalten. Die durch Filtration isolierten Kristalle werden aus 30 ml Pentan umkristallisiert (7 d, -25°C) und bei $20^\circ\text{C}/0.001$ Torr getrocknet. Man erhält 86.2 mg (0.19 mmol, 12%) **9**. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{PRu}$ (457.5) Ber. C 65.63 H 5.51 P 6.77 Ru 22.09
Gef. C 65.60 H 5.44 P 6.79 Ru 22.01

Tab. 5. ^1H -NMR-Daten von **2**–**8**, **14** und **16**

Proton	2 ^{a)}	3 ^{b)}	3 ^{b)}	Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz]	6 ^{c)}	5 ^{d)}	7 ^{e)}	8 ^{b)}	14 ^{a)}
Cp	4.40	4.37	4.29	4.49	4.29	4.42	4.38	4.29	4.80
1-H		0.99		1.97	1.39	1.71	1.58	0.43	0.15
2-H					1.69	1.93	1.90		
3-H					0.70	1.44	1.05		
4-H						0.96			
<i>ortho</i>	7.49	7.39	7.08	7.34	7.05	7.24	7.17	7.43	
<i>meta</i>	6.9	7.0	7.16	7.15	7.25		6.95		
<i>para</i>			7.27	7.0			7.0		
Ru-H									
<i>J</i> _{1,H,P}									
<i>J</i> _{1,H,2-H}									
<i>J</i> _{2,H,3-H}									
<i>J</i> _{3,H,4-H}									
<i>J</i> _{1',H,2-H}									
<i>J</i> _{1,H,1'-H}									
<i>J</i> _{2,H,2'-H}									
<i>J</i> _{RuH,P}									

^{a)} $[\text{D}_8]\text{Toluol}$; $\delta_{\text{TMDS}} = 0$; 35°C . – ^{b)} $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ($\delta = 7.20$); 35°C . – ^{c)} $[\text{D}_2\text{Cl}_2$ ($\delta = 5.35$); 5°C . – ^{d)} Wie ^{c)}; -5°C . – ^{e)} $[\text{D}_8]\text{Toluol}$; $\delta_{\text{TMDS}} = 0$; 0°C .

Tab. 6. ^{13}C -NMR-Daten von 3–8 und 14^{a)}

C-Atom	Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz]						
	3	4	5	6	7	8	14
Cp	84.80	84.70	84.43	84.39	83.27	85.10	82.64
C-1 ^{b)}	-26.29	-7.01	5.09	1.42	11.90	-12.21	2.37
C-2 ^{c)}		25.86	35.33	44.38	38.49	15.81	41.32
C-3 ^{d)}			22.26	30.47	28.40		30.18
C-4				14.53			14.35
<i>ipso</i>	140.55	140.85	140.80	140.62	140.70	140.76	{ 137.79 144.12
<i>ortho</i>	134.18	134.07	134.08	134.08	134.31	134.50	{ 132.57 132.41
<i>meta</i>	127.46	127.49	127.46	127.50	127.50	127.60	{ 127.98 127.79
<i>para</i>	128.35	128.38	128.38	128.42	128.52	128.59	{ 128.75 128.56
$J_{\text{C}_1,\text{P}}$	13.8	13.0	12.5	11.9		17.5	11.9
$J_{\text{C}_2,\text{P}}$		3.6	3.5	3.8		3.3	2.5
$J_{\text{P},\text{P}}$	37.2	n. best.	n. best.	35.2	33.4	38.2	n. best.

^{a)} 25.2 MHz; [D₆]Toluol ($\delta \equiv 20.43$); 35 °C. – ^{b)} $\Delta\delta = \delta_{\text{C}}(\text{Komplex}) - \delta_{\text{C}}(\text{Kohlenwasserstoff}) = -24.2$ (3), -13.0 (4), -10.5 (5), -11.8 (6), -12.4 (7), -9.6 (8), -10.8 (14). – ^{c)} $\Delta\delta = 20.0$ (4), 19.2 (5), 19.4 (6), 13.2 (7), 18.4 (8), 16.3 (14). – ^{d)} $\Delta\delta = 6.7$ (5), 5.5 (6), 4.1 (7), 5.2 (14).

Tab. 7. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 9–12

Proton ^{a,b)} bzw. C-Atom ^{c)}	Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz]					
	9	10d	10a	11d	11a	12
Cp	4.86	4.85	4.81	4.72 ^{d)}	4.67 ^{d)}	4.55 ^{e)}
H _C	2.44	2.34	CH ₃ : 1.57			2.86 ^{j)}
H _B	1.84	CH ₃ : 1.38	1.79			
H _A	0.71	1.53	0.80			
H _D	0.35	0.52	1.19			1.35 ^{j)}
Ru–H	{ -11.40 -10.60 ^{e)}	-11.15 -10.23 ^{d)}	-11.98 -11.37 ^{d)}	-10.21 ^{d)}	-11.40 ^{d)}	-11.21 ^{e)}
$J_{\text{A},\text{D}}$	8.1	7.6	7.6			
$J_{\text{B},\text{C}}$	8.7					
$J_{\text{B},\text{D}}$	10.5		10.0			
$J_{\text{A},\text{C}}$	10.8	11.2				
$J_{\text{H}_\text{D},\text{P}}$	13.0	12.4				13.0 ^{j)}
$J_{\text{RuH},\text{P}}$	{ 38.5 37.6 ^{e)}	37.8 38.4 ^{d)}	39.2 38.4 ^{d)}	37.6 ^{d)}	39.2 ^{d)}	36.8 ^{e)}
$J_{\text{RuH},\text{H}_\text{A}}$	1.5	0.8	3.4			
Cp	83.58	84.48	84.54	84.36	84.50	
C-1	{ 20.73	27.64 (t) ^{f)} 40.83 (d) ^{h)}	25.60 (t)	25.29 (t) ^{g)} 50.27 (d) ⁱ⁾	24.17 50.07 ^{j)}	
C-2		41.72 (d) ^{h)}				

^{a)} Zuordnung s. Abb. 1. – ^{b)} ^1H -NMR [400 MHz, CD₂Cl₂ ($\delta \equiv 5.35$)]: 9: -33 °C; 10: -62 °C. – ^{c)} ^{13}C -NMR [25.2 MHz, [D₆]Toluol ($\delta \equiv 20.43$)]: 35 °C. – ^{d)} ^1H -NMR [80 MHz, [D₆]Toluol ($\delta \equiv 2.08$)]: 0 °C. – ^{e)} Wie ^{d)}, jedoch 70 °C. – ^{f)} $J_{\text{C}_1,\text{P}} = 3.6$ Hz. – ^{g)} $J_{\text{C}_1,\text{P}} = 3.4$ Hz. – ^{h)} δ_{CH_3} für 10d: 26.84 (q), 10a: 26.19 (q). – ⁱ⁾ δ_{CH_2} für 11a: 34.26 (t), 11b: 34.47. – ^{j)} ^1H -NMR [400 MHz, [D₆]Benzol ($\delta \equiv 7.20$)]: 24 °C.

(η^5 -Cyclopentadienyl)hydrido(η^2 -propen)(triphenylphosphoran)ruthenium (**10**): 0.75 g (1.02 mmol) **5** in 400 ml Toluol werden 90 min bei 80°C gehalten. Nach schnellem Abkühlen wird bei 0°C/0.01 Torr Toluol abgezogen, der Rückstand in 90 ml *n*-Pentan gelöst, filtriert, und nach Abziehen des Pentans vom Filtrat wird der Rückstand in 30 ml Pentan gelöst und 6 d bei -25°C gehalten. Die Kristalle werden über eine D4-Fritte abfiltriert und bei 20°C/0.001 Torr (1 h) getrocknet. Man erhält 75.2 mg (0.16 mmol; 16%) **10**.

C₂₆H₂₇PRu (471.6) Ber. C 66.23 H 5.77 P 6.57 Ru 21.43

Gef. C 66.31 H 5.69 P 6.46 Ru 21.49

(η^2 -1-Buten)(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido(triphenylphosphoran)ruthenium (**11**): 0.80 g (1.07 mmol) **6** in 400 ml Toluol werden 2 h bei 80°C gehalten. Nach dem Abkühlen und Abziehen des Lösungsmittels bei 0°C/0.01 Torr nimmt man in 4.5 ml [D₈]Toluol auf und filtriert. Das Filtrat wird ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht, s. Tab. 7.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -Ethylen)isobutyl(triphenylphosphoran)ruthenium (**15**): Im Autoklaven werden 1.0 g (1.34 mmol) **7** in 350 ml Toluol unter Ethylendruck (50 bar) 4 h bei 70°C gehalten. Nach raschem Abkühlen auf -20°C wird der Ethylendruck abgeblasen. **15** konnte bisher nicht in analysenreiner Form isoliert werden. Nach ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen in [D₈]Toluol beträgt der Umsatz der Reaktion **7** → **15** 94%. – ¹H-NMR [400 MHz, [D₁₀]Ether (δ = 3.36), -62°C]: δ = 2.85, 2.62, 1.37 (3H von Ethylen), 1.82 (1-H), 0.97 (1-H), 2.05 (2-H), 1.01 (CH₃), 1.03 (CH₃), 4.65 (H von Cp).

Tab. 8. ³¹P-NMR-Daten von **1** – **14** und **16**

Nr.	Lösungs- mittel ^{a)}	Temp. [°C]	δ ³¹ P	Nr.	Lösungs- mittel ^{a)}	Temp. [°C]	δ ³¹ P
1	a	35	38.9	9	a	35	77.3
2	b	0	67.5	10d	a	35	76.0
3	a	35	54.5	10a	a	35	77.3
4	b	0	53.1	11a	b	35	76.1
16	a	35	53.3	11d	b	35	77.0
5	b	0	53.4	12	a	10	75.3
6	b	0	53.3	13	a	35	{P _A : 62.6 ^{b)}
7	b	0	52.8	14	b	0	{P _B : -17.7
8	a	35	52.9				90.9

^{a)} a = [D₆]Benzol; b = [D₈]Toluol. – ^{b)} J_{P,P'} = 34.1 Hz.

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, J. Organomet. Chem. **217**, C5 (1981).

²⁾ Diese Arbeit enthält Teile der Dissertation von J. G., Univ. Bochum 1982.

³⁾ S. z. B. C. Masters, Homogeneous Transition Metal Catalysis – A Gentle Art, University Press, Cambridge 1981.

⁴⁾ H. Lehmkuhl, H. Mauermann und R. Benn, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 754.

⁵⁾ 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.

⁶⁾ T. Blackmore, M. I. Bruce und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A **1971**, 2376; J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 106.

⁷⁾ M. I. Bruce, R. C. F. Gardner und F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem. **40**, C39 (1972).

⁸⁾ M. I. Bruce, F. S. Wong, B. W. Skelton und A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 1398.

⁹⁾ T. Wilczewski, J. Organomet. Chem. **224**, C1 (1982).

¹⁰⁾ Darstellung s. Lit.⁴⁾; Kristallstrukturanalyse: C. Krüger und Y.-H. Tsai, unveröffentlicht.

- 11) *W. Scheidt*, Mülheim a.d. Ruhr, unveröffentlichte Ergebnisse nichtisothermer Calorimetrie (DSC).
- 12) *S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, D. Shaw und R. Walsh*, *Chem. Rev.* **69**, 279 (1969).
- 13) Abgeschätzter Wert aus D_{C-H} in *n*-Butan, *C. T. Mortimer*, *Reaction Heats and Bond Strength*, S. 127, Pergamon Press, Oxford 1962.
- 14) *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, National Bureau of Standards, Washington 1952.
- 15) *M. I. Bruce und N. J. Winsor*, *Aust. J. Chem.* **30**, 1601 (1977).
- 16) *H. Mauermann*, Dissertation, Univ. Bochum 1979.
- 17) *G. S. Ashby, M. I. Bruce, I. B. Tomkins und R. C. Wallis*, *Aust. J. Chem.* **32**, 1003 (1979).
- 18) *K. Nützel*, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. XIII/2a, S. 54, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 19) *J. G. Burr*, *J. Phys. Chem.* **61**, 1477 (1957).
- 20) *A. Roedig*, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. V/4, S. 390, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

[115/82]