

Alkenylruthenium(II)-Komplexe

Herbert Lehmkuhl^{*1)}, Jürgen Grundke²⁾ und Richard Mynott^{*)}

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

Eingegangen am 14. April 1982

Die $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}-[\text{CH}_2]_n\text{CR}=\text{CH}_2$ -Komplexe **2–4** ($n = 0, 2, \text{R} = \text{H}$; $n = 3, \text{R} = \text{CH}_3$) werden durch Umsetzung des Chlorids **1** mit den entsprechenden Organomagnesiumhalogeniden dargestellt. Die Vinylverbindung **2** spaltet oberhalb 100°C einen PPh_3 -Liganden ab und reagiert mit Ethylen (20–30 bar) unter Insertion in die Ru–Vinyl-Bindung zum (η^3 -1-Methylallyl)ruthenium-Komplex **6a**. Die 3- und 4-Alkenylverbindungen **3** und **4** isomerisieren bei $80–100^\circ\text{C}$ nach Abspaltung eines PPh_3 über (η^2 -Alkadien)hydridoruthenium-Zwischenstufen, z. B. **7**, zu η^3 -Allyl-Komplexen **6** bzw. **8** und **9**. Stabile (η^1, η^2 -4-Alkenyl)ruthenium-Verbindungen **10–12** werden erhalten, wenn die Isomerisierung über β -H-Eliminierung durch *E*-Konfiguration von Ru und β -H in einem konformativ starren Cyclopropyl-System verhindert ist. Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen von **2–4** und den (η^1 -Allyl)ruthenium-Komplexen, von **10–12** bzw. den η^3 -Allylverbindungen **6a**, **8**, **9** und **13a** sind jeweils charakteristisch für den Verbindungstyp.

Alkenylruthenium(II) Complexes

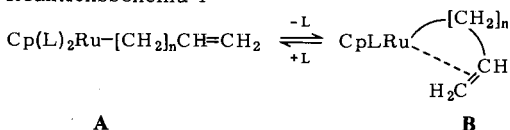
The $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}-[\text{CH}_2]_n\text{CR}=\text{CH}_2$ complexes **2–4** ($n = 0, 2, \text{R} = \text{H}$; $n = 3, \text{R} = \text{CH}_3$) are prepared by treatment of the chloride **1** with the appropriate organomagnesium halides. The vinyl complex **2** eliminates a PPh_3 ligand above 100°C and reacts with ethylene (20–30 bar) by insertion into the Ru–vinyl bond to give the (η^3 -1-methylallyl)ruthenium complex **6a**. The 3- and 4-alkenyl compounds **3** and **4** isomerize at $80–100^\circ\text{C}$ after dissociation of one PPh_3 via an (η^2 -alkadiene)hydridoruthenium intermediate, e.g. **7**, to form the η^3 -allyl complexes **6**, **8**, and **9**, respectively. The stable (η^1, η^2 -4-alkenyl)ruthenium compounds **10–12** are formed if isomerization by β -H-elimination is prevented by *E*-configuration of Ru and β -H in a conformatively inflexible cyclopropyl system. The ^{31}P chemical shifts of **2–4** and the (η^1 -allyl)ruthenium complexes, of **10–12**, and of the η^3 -allyl complexes **6a**, **8**, **9**, **13a** are characteristic for the corresponding type of compounds.

Die aus der Umsetzung von $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}$ (**1**) mit 2-Alkenylmagnesiumhalogenid erhaltenen (η^1 -2-Alkenyl)ruthenium-Komplexe lagern sich beim Erwärmen unter Abspaltung eines Triphenylphosphans in die entsprechenden (η^3 -Allyl)ruthenium-Verbindungen um³⁾.

Im folgenden werden Synthese und Eigenschaften einer Reihe homologer Alkenylruthenium-Verbindungen des Typs **A** beschrieben. Dabei interessierte uns besonders, ob und unter welchen strukturellen Gegebenheiten die Substitution eines Triphenylphosphan-Liganden durch η^2 -Komplexierung der C=C-Bindung des Alkenylrestes möglich ist, s. Reaktionsschema 1.

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

Reaktionsschema 1

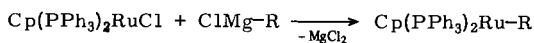


(η^1, η^2 -Alkenyl)ruthenium-Komplexe des Typs **B** würden zur Gruppe der (η^2 -Alken)-alkylruthenium-Verbindungen gehören, deren erster Vertreter (Alken = Ethylen; Alkyl = Isobutyl) in der voranstehenden Arbeit⁴⁾ beschrieben wurde, und die Modelle katalytisch aktiver Zwischenstufen bei Olefin-Oligomerisationen und -Polymerisationen sind.

Vinyl-, 3- und 4-Alkenylruthenium-Komplexe

Die Verbindungen $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}-[\text{CH}_2]_n\text{CH}=\text{CH}_2$ mit $n = 0, 2$ und 3 ließen sich unter Berücksichtigung bestimmter, verbindungsspezifischer Reaktionsbedingungen aus **1** und den entsprechenden Organomagnesiumhalogeniden darstellen und analysenrein isolieren, s. Reaktionsschema 2.

Reaktionsschema 2



| | 1 R | 2-4 | |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------|
| | | Temp. [°C] | Ausb. ^{a)} [%] |
| 2 | $\text{CH}=\text{CH}_2$ | 60 | 49 |
| 3 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | -20 | 23 |
| 4 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ | -20 | 38 |

^{a)} Reinsubstanz.

2–4 sind gelbe, kristalline Feststoffe, sie schmelzen nicht ohne Zersetzung und sind nicht flüchtig. Die C=C-Bindungen sind erwartungsgemäß nicht an Ru komplexiert. Die chemischen Verschiebungen der olefinischen C- und H-Atome zeigen nur geringe Unterschiede zu denen der Kohlenwasserstoffe 1-Buten (im Vergleich zu **3**) und 2-Methyl-1-penten (im Vergleich zu **4**).

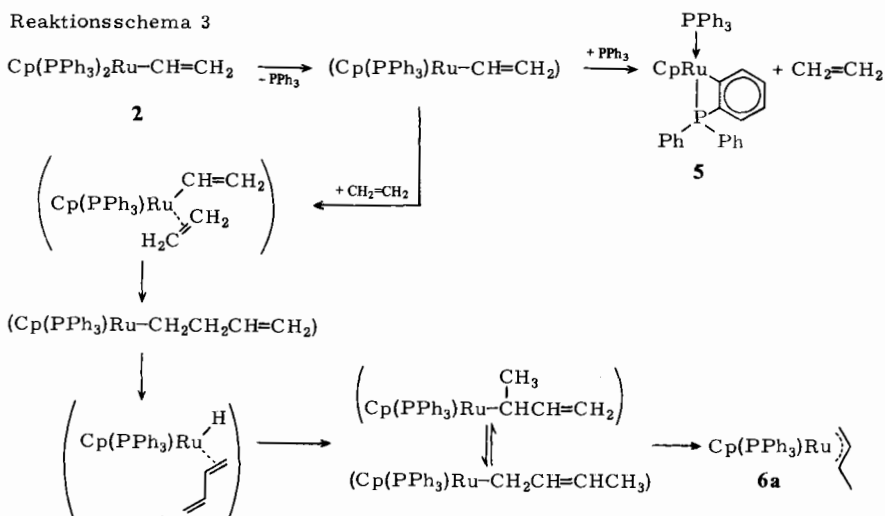
Thermisches Verhalten der Komplexe **2–4**

Das Verhalten der Verbindungen **2–4** wird geprüft um festzustellen, ob nach Abdissoziation eines Triphenylphosphan-Liganden Komplexierung der C=C-Bindung des Alkenylrestes am jetzt koordinativ ungesättigten Ru beobachtet wird.

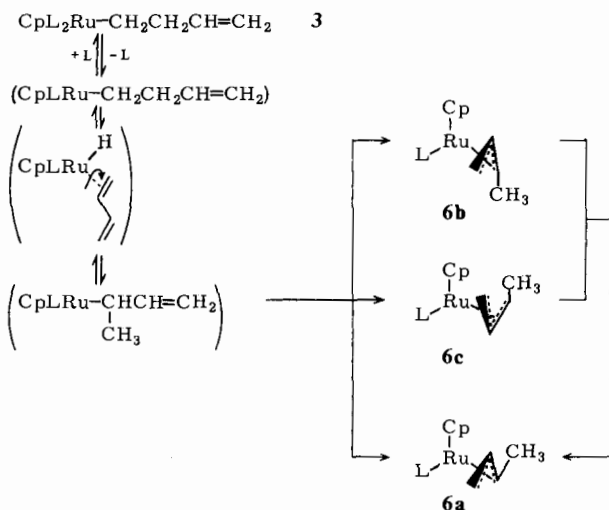
Bei 120°C bilden sich aus **2** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ Komplex **5**⁵⁾ durch Metallierung einer *ortho*-Position im Phenylrest des Triphenylphosphan-Liganden und der η^3 -1-Methylallyl-Komplex **6**³⁾ als thermodynamisch stabileres *transoid*- (oder *exo*-)Isomeres **a**, s. Reaktionsschema 3. Daneben können in der Reaktionsmischung freies PPh_3 und nicht-

komplexiertes Ethylen ^{31}P - bzw. ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Bildung eines an Ru gebundenen C_4H_7 -Restes läßt vermuten, daß dieser aus C_2H_3 - (Vinyl) und C_2H_4 - (Ethylen) Bausteinen entsteht. Offenbar reagiert das bei der *ortho*-Metallierung zu **5** freiwerdende Ethylen unter Insertion in die Ru – Vinyl-Bindung primär zum (3-Butenyl)ruthenium-Komplex, der dann unter den Reaktionsbedingungen rasch zu **6** isomerisiert, s. Reaktionsschema 3. Dementsprechend reagiert **2** mit Ethylen unter Druck (20 – 30 bar) oberhalb 100°C zu **6**. Bei 150°C werden 85% **6a** neben 15% nicht identifizierter Produkte erhalten. Die Bildung von **5** wird bei Gegenwart von viel

Reaktionsschema 3



Reaktionsschema 4



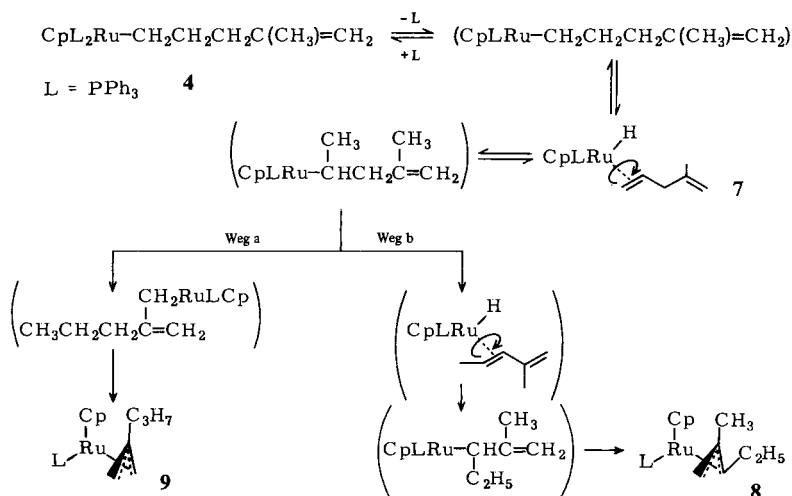
Ethylen unterdrückt, da offenbar dann die Komplexierung des Ethylens an das koordinativ ungesättigte $\text{Cp(L)Ru}-\text{CH}=\text{CH}_2$ schneller als die *ortho*-Metallierung abläuft.

Die (3-Butenyl)ruthenium-Verbindung **3** lagert sich beim Erhitzen auf 80°C in Benzol unter Abspaltung eines Triphenylphosphans in ein Gemisch der isomeren (η^3 -1-Methylallyl)ruthenium-Komplexe **6a–c** um, s. Reaktionsschema 4. Die thermodynamisch weniger stabilen Isomeren **6b** und **c** isomerisieren im Verlauf von 18 h quantitativ zu **6a**.

Die als Zwischenstufen postulierten (η^2 -Butadien)hydridoruthenium-Komplexe entsprechen den in der voranstehenden Arbeit⁴⁾ isolierten und charakterisierten (η^2 -Alken)hydridoruthenium-Verbindungen. Im Fall der Butadien-Zwischenstufe scheint jedoch die Abreaktion zu den η^3 -Allyl-Komplexen so rasch abzulaufen, daß im ^1H -NMR-Spektrum keine $\text{Ru}-\text{H}$ enthaltenden Zwischenprodukte beobachtet werden.

Anders ist die Situation beim Erhitzen von **4** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ auf 100°C . Während 8 h entstehen unter Abspaltung eines Triphenylphosphans zwei gerüstisomere (η^3 -Allyl)-ruthenium-Komplexe **8** und **9**, s. Reaktionsschema 5. Bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion bei 70°C in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ treten innerhalb der ersten 30 min ein ^1H -NMR-Signal bei $\delta = -10.23$ (d, $^2J_{\text{P,H}} = 37.8$ Hz) und eine ^{31}P -NM-Resonanzlinie bei $\delta = 76.1$ auf. Beide Resonanzsignale verschwinden bei längerem Erwärmen wieder. Aufgrund der Vergleichsdaten von (η^2 -Alken)hydridoruthenium-Komplexen⁴⁾ können die beobachteten δ -Werte einem Komplex **7** mit η^2 -gebundenem nichtkonjugiertem Alkadien zugeordnet werden, s. Reaktionsschema 5. Ein Diastereomeres des (η^2 -Propen)hydridoruthenium-Komplexes zeigt folgende chemischen Verschiebungen in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$: $\delta_{\text{Ru-H}} = -10.23$ (d, $^2J_{\text{P,H}} = 38.4$ Hz) und $\delta_{\text{P}} = 76.1$. Das durch $\text{Ru}-\beta\text{-H}$ -Eliminierung aus der 4-Alkenylverbindung gebildete **7** würde dann durch inverse $\text{Ru}-\text{H}$ -Addition an die $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Bindung, erneute $\beta\text{-H}$ -Eliminierung und inverse $\text{Ru}-\text{H}$ -Addition zu **8** abreagieren. Zur Erklärung der Bildung von **9** muß noch eine Ummetal-

Reaktionsschema 5



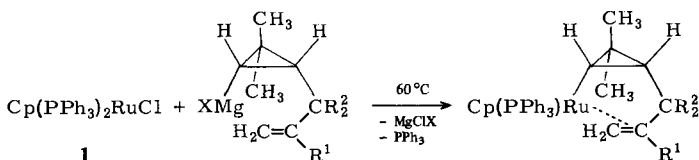
lierung des Ru aus einer Homoallyl- in eine Allylstellung (Schema 5, Weg b) angenommen werden, wie sie vom erstgenannten Autor und *Mauermann*³⁾ bereits bei einer ähnlichen Verbindung diskutiert worden ist.

(η^1, η^2 -3-Alkenyl)ruthenium-Komplexe

Aus den bisherigen Untersuchungen kann gefolgert werden, daß unter den zur Schaffung einer freien Koordinationsstelle am Ru durch Abdissoziation eines Phosphanliganden notwendigen Bedingungen (ca. 60–80 °C) mit der C=C-Bindung komplexierte (η^1, η^2 -Alkenyl)ruthenium-Verbindungen des Typs **B** (s. S. 177) nicht stabil sind und bei $n = 2$ oder 3 unter Ru- β -H-Eliminierung zu η^3 -Allyl-Komplexen isomerisieren.

Bei entsprechenden (η^1, η^2 -Alkenyl)nickel-Verbindungen^{6,7)} hatte sich gezeigt, daß diese gegen Metall- β -H-Eliminierung stabil sind, wenn C-1 und C-2 des Alkenylrestes in ein starres Cyclopropansystem eingebunden sind und sich der β -Wasserstoff *trans*-ständig zum Metall befindet, so daß die notwendige Wechselwirkung zwischen Metall und β -H nicht zustandekommen kann. Zur Synthese analoger Rutheniumverbindungen wurde **1** mit entsprechenden Cyclopropylmagnesiumhalogeniden⁸⁾ umgesetzt. Bei 60 °C entstehen unter Abspaltung eines Triphenylphosphans die (η^1, η^2 -Alkenyl)ruthenium-Komplexe **10–12**, s. Reaktionsschema 6.

Reaktionsschema 6



| | R ¹ | R ² | Ausb. ^{a)} [%] |
|-----------|-----------------|-----------------|----------------------------|
| 10 | H | H | 22 |
| 11 | CH ₃ | H | 26 |
| 12 | H | CH ₃ | 53 |

^{a)} Reinsubstanz.

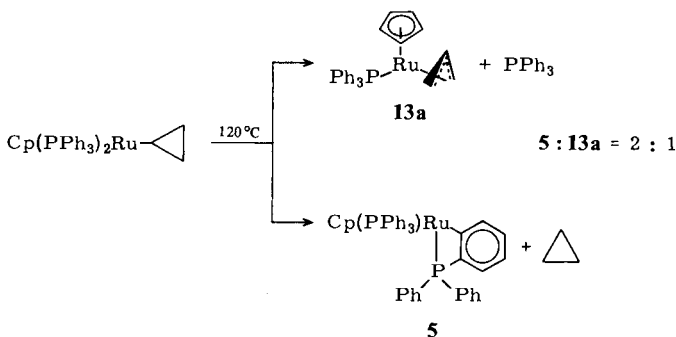
Die ¹H-NM-Resonanzen der olefinischen Protonen in **10–12** zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen Hochfeldverschiebungen von –1.5 bis –3.0 ppm. Die Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ der olefinischen C-Atome betragen bei **10** und **12** –75 und –77 und bei **11** –64 und –65 ppm. Dies beweist eine η^2 -Komplexierung der C=C-Bindung an das Ru, wodurch ein konformativ starrer Chelatring entsteht.

Die Konformation und die Struktur der Komplexe **10–12** wurden durch Messung der H,H-Kopplungskonstanten und durch NOE-Experimente bestimmt⁹⁾.

Cyclopropylruthenium-Komplexe sind offenbar auch bei Anwesenheit eines *cis*-ständigen β -Wasserstoffs gegen β -H-Eliminierung stabil. Cp(PPh₃)₂Ru – Cyclopropyl⁴⁾

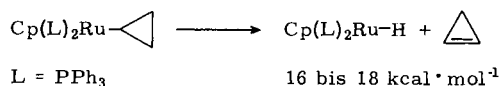
reagiert bei einstündigem Erhitzen in $[D_8]$ Toluol auf 120°C zu **5** (und Cyclopropan) und dem $(\eta^3\text{-Allyl})$ ruthenium-Komplex **13a**, der als thermodynamisch stabilstes *transoid*-(oder *exo*-)Isomeres entsteht. Ru–H enthaltende Zwischenstufen oder Endprodukte konnten NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Reaktionsschema 7



Die Stabilität der Cyclopropylruthenium-Verbindung gegen Ru- β -H-Eliminierung hat wahrscheinlich thermodynamische Gründe. Legt man für die Differenz der Bindungsdissoziationsenthalpien von Ru–H und R–C einen Wert von $40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ zugrunde⁴⁾, so läßt sich unter Berücksichtigung von $D_{\text{C-H}}$ (Cyclopropan) ≈ 100 bis $102^{10)} \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, von $D_{\text{H}_2} = 104 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹¹⁾ und der Hydrierungsenthalpie von Cyclopropan von $-54 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹²⁾ für die Ru- β -H-Eliminierung gemäß Reaktionsschema 8 eine Reaktionsenthalpie von 16 bis $18 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ abschätzen.

Reaktionsschema 8



H. L. und J. G. danken Frau Dr. A. Ruffińska und den Herren Dr. R. Benn und G. Schroth für umfangreiche ^1H -NMR-Untersuchungen, durch die die Zuordnung der Strukturen **2–4**, **6**, **8**, **9** und **12** möglich war. Über ^1H -NMR-Studien an **10** und **11** haben diese Autoren bereits an anderer Stelle⁹⁾ berichtet.

Experimenteller Teil

Die Versuche mit Organomagnesium- und Organoruthenium-Verbindungen wurden unter Argon und in getrockneten Apparaturen ausgeführt. Zur Trocknung der Lösungsmittel s. Lit.⁴⁾. Die säulenchromatographischen Trennungen wurden mit Kieselgel 60 (Fa. Merck), $0.063 - 0.2 \text{ mm}$, durchgeführt. Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim, aus. Für die NMR-Untersuchungen wurden folgende Geräte eingesetzt: Bruker WP80-FT (^1H - und ^{31}P -NMR), Bruker WH400-FT (^1H - und ^{13}C -NMR) und Varian XL 100-FT (^{13}C -NMR).

1 wurde nach Lit.¹³⁾ in 94proz. Ausb. erhalten. Vinyl- und 3-Butenylmagnesiumchlorid wurden nach üblichen Verfahren, (4-Methyl-4-pentenyl)magnesiumchlorid nach Lit.^{14,8)} und die [(2-Alkenyl)cyclopropyl]magnesiumhalogenide nach Lit.⁸⁾ dargestellt.

(η^5 -Cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphan)vinylruthenium (**2**): 2.2 g (3.0 mmol) **1** in 220 ml Toluol und 19.2 ml einer 0.94 M THF-Lösung von 18 mmol Vinylmagnesiumchlorid werden 1 h bei 60°C gehalten. Nach Abziehen der Lösungsmittel bei 20°C i.Vak. und Trocknen des Rückstands bei 0.001 Torr (18 h), nimmt man diesen in 220 ml Toluol auf, filtriert über eine D4-Fritte und engt das Filtrat auf 40 ml ein. Nach Zugabe von 60 ml *n*-Pentan wird filtriert und das Filtrat zur Kristallisation 2 d bei -25°C gehalten. Die Mutterlauge trennt man mittels einer Tauchfritte ab und trocknet die Kristalle bei 20°C/0.001 Torr. Es werden 1.052 g (1.46 mmol; 49%) **2** erhalten. - $^1\text{H-NMR}$ [400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C (TMS $\delta = 0$)]: $\delta = 7.17$ (o-H), 7.0 (*m*- und *p*-H), 4.37 (H an Cp, s), 8.18 (1-H), 6.52 (2-H, *trans* bez. Ru), 6.07 (2-H, *cis*); $J_{1\text{-H},2\text{-H}(\text{trans})} = 10.8$, $J_{1\text{-H},2\text{-H}(\text{cis})} = 18.2$, $J_{2\text{-H},2\text{-H}} = 3.6$, $J_{1\text{-H},\text{P}} = 8.8$, $J_{2\text{-H}(\text{trans}),\text{P}} = 2.8$ Hz. - $^{13}\text{C-NMR}$ [100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta = 20.43$), 35°C]: $\delta = 87.00$ (d, Cp), 155.90 (d, C-1), 123.80 (t, C-2), $J_{\text{C-1,H}} = 133$, $J_{\text{C-2,H}} = 149.5$, $J_{\text{C(Cp),H}} = 175.0$, $J_{\text{C-1,P}} = 16.8$, $J_{\text{C-2,P}} = 4.1$, $J_{\text{C(Cp),P}} = 1.9$ Hz.

$\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Ru}$ (717.8) Ber. C 71.95 H 5.34 P 8.63 Ru 14.08

Gef. C 71.66 H 5.28 P 8.72 Ru 14.19

(η^1 -3-Butenyl)(η^5 -cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium (**3**): 2.2 g (3.0 mmol) **1** in 220 ml Toluol werden bei -80°C zu 6.9 ml einer 2.6 M etherischen Lösung mit 18 mmol 3-Butenylmagnesiumbromid gegeben und 24 h bei -20°C gerührt. Nach Abziehen der Lösungsmittel und Trocknen des Rückstands bei 0.001 Torr (4 h) wird dieser in 20 ml Toluol aufgenommen und über eine auf 0°C gekühlte Säule (35 × 4 cm) mit Toluol als Laufmittel chromatographiert. Das gelbe Eluat wird auf 15 ml eingengt, mit 120 ml *n*-Pentan versetzt und 1 h bei -80°C gehalten. Die Mutterlauge wird bei dieser Temp. abgetrennt und der Rückstand bei 20°C/0.001 Torr (4 h) getrocknet. Man erhält 511 mg (0.69 mmol; 23%) **3**. - $^1\text{H-NMR}$ [400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ($\delta = 7.20$), 10°C]: $\delta = 7.32$ (o-H), 7.0 (*m*- und *p*-H), 4.49 (H an Cp), 6.12 (3-H), 5.02 (4-H, *cis*), 4.96 (4-H, *trans*), 2.74 (2H, 2-H), 1.90 (2H, 1-H); $J_{3\text{-H},4\text{-H}(\text{trans})} = 9.9$, $J_{3\text{-H},4\text{-H}(\text{cis})} = 16.7$, $J_{1\text{-H},\text{P}} = 6.1$ Hz. Die *cis*- bzw. *trans*-Stellung gilt hier bezüglich C-2. - $^{13}\text{C-NMR}$ [25.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta = 20.43$), 35°C]: $\delta = 84.42$ (Cp), 145.95 (C-3), 109.91 (C-4), 46.05 (C-2), 0.11 (C-1), $J_{\text{C-1,P}} = 12.9$, $J_{\text{C-2,P}} = 3.9$, $J_{\text{Cp,P}} = 2.3$ Hz.

$\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Ru}$ (745.9) Ber. C 72.47 H 5.58 P 8.31 Ru 13.55

Gef. C 72.51 H 5.70 P 8.23 Ru 13.42

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^1 -4-methyl-4-pentenyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium (**4**): 4.4 g (6.0 mmol) **1** in 440 ml Toluol und 10.5 ml einer 1.78 M etherischen Lösung von 18 mmol (4-Methyl-4-pentenyl)magnesiumchlorid werden bei -50°C zusammengegeben und 24 h bei -20°C gerührt. Aufarbeitung und Chromatographie erfolgen wie bei **3** beschrieben. Zu 40 ml bei 0°C eingengtem Eluat gibt man 80 ml *n*-Pentan und hält 4 h bei -80°C. Die Mutterlauge trennt man vom ausgefallenen hellgelben Niederschlag mittels einer Tauchfritte bei dieser Temp. ab und trocknet den Rückstand bei 20°C/0.001 Torr (20 h). Man erhält 1.741 g (2.25 mmol; 38%) **4**. - $^1\text{H-NMR}$ [400 MHz, CD_2Cl_2 ($\delta = 5.35$), -64°C]: $\delta = 6.94$ (o-H), 7.11 (*m*-H), 7.24 (*p*-H), 4.33 (H an Cp), 4.49 (5-H), 4.46 (5-H), 1.68 (2H, 3-H, 2H, 2-H), 1.45 (CH_3 an C-4), 1.26 (2H, 1-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ [25.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta = 20.43$), 0°C]: $\delta = 84.30$ (Cp), 147.07 (C-4), 109.31 (C-5), 46.46 (C-3), 40.72 (C-2), 22.94 (CH_3 an C-4), 1.66 (C-1), $J_{\text{C-1,P}} = 12.5$, $J_{\text{C-2,P}} = 3.9$, $J_{\text{Cp,P}} = 2.3$ Hz.

$\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Ru}$ (773.9) Ber. C 72.94 H 5.99 P 8.00 Ru 13.06

Gef. C 73.00 H 6.02 P 7.92 Ru 12.89

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^1 , η^2 -2,2-dimethyl-(*Z*)-3-(2-propenyl)cyclopropyl](triphenylphosphan)ruthenium (**10**): Eine Lösung von 2.0 g (2.75 mmol) **1** in 200 ml Toluol und 7.5 ml einer 1.47 M etherischen Lösung von 11 mmol 2,2-Dimethyl-(*Z*)-3-(2-propenyl)cyclopropylmagnesiumbromid werden 2 h bei 60°C gehalten und bei 20°C filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels vom Filtrat trocknet man den Rückstand, rührt ihn mit 400 ml *n*-Pentan aus, filtriert über eine D4-Fritte

und zieht das Pentan vom Filtrat ab. Den Rückstand nimmt man in 250 ml Pentan auf, filtriert und kühlt das Filtrat 24 h auf -25°C , filtriert wiederum und engt das Filtrat auf 50 ml ein. Man hält die Lösung 3 d bei -25°C , trennt die Mutterlauge von den Kristallen und trocknet den Feststoff bei $20^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr. Es werden 323 mg (0.60 mmol; 22%) **10** erhalten. – Die ^1H -NMR-Daten von **10** enthält Lit.⁹⁾. – ^{13}C -NMR [25.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta \equiv 20.43$), 35°C]: $\delta = 138.57$ (C(aromat.) an P), 134.34 (o-C), 127.76 (m-C), 129.25 (p-C), 85.41 (Cp), 63.46 (C-2, Propenyl), 45.83 (C-3, Cyclopropyl), 38.95 (C-3, Propenyl), 34.36 (C-1, Propenyl), 31.99 (CH_3), 24.68 (C-2, Cyclopropyl), 23.94 (C-1, Cyclopropyl), 23.32 (CH_3); $J_{\text{C-1(Cyclopropyl),P}} = 16.6$; $J_{\text{C-3(Propenyl),P}} = 5.2$; $J_{\text{C-2(Cyclopropyl),P}} = 3.7$ Hz.

$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{PRu}$ (537.7) Ber. C 69.25 H 6.19 P 5.76 Ru 18.80
Gef. C 69.33 H 6.30 P 5.66 Ru 18.67

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^1, η^2 -2,2-dimethyl-(Z)-3-(2-methyl-2-propenyl)cyclopropyl](triphenylphosphan)ruthenium (**11**): Eine Lösung von 2.0 g (2.75 mmol) **1** in 200 ml Toluol und 11.8 ml einer 0.93 M etherischen Lösung von 2,2-Dimethyl-(Z)-3-(2-methyl-2-propenyl)cyclopropylmagnesiumchlorid werden 2 h bei 60°C gehalten. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird der Rückstand mit 300 ml *n*-Pentan extrahiert, bis der Extrakt farblos abläuft. Danach zieht man vom Extrakt das Pentan ab, nimmt den Rückstand erneut in 200 ml *n*-Pentan auf, filtriert und hält das Filtrat 3 d bei -25°C . Man trennt den Niederschlag ab und engt das Filtrat auf ca. 100 ml ein, filtriert und hält das Filtrat 5 d bei -25°C . Nach Abtrennen der Mutterlauge trocknet man die Kristalle. Es werden 386 mg (0.7 mmol; 26%) **11** erhalten. – Die ^1H -NMR-Daten enthält Lit.⁹⁾. – ^{13}C -NMR [25.2 MHz; $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta \equiv 20.43$), 35°C]: $\delta = 85.82$ (Cp), 81.78 (C-2, Propenyl), 45.12 (C-3, Propenyl), 40.44 und 40.02 (C-1, Propenyl und C-3, Cyclopropyl), 34.02 (CH_3 an C-2, Propenyl), 31.65 (CH_3 an C-2, Cyclopropyl), 24.25 (C-2, Cyclopropyl), 23.80 (C-1, Cyclopropyl), 23.33 (CH_3 an C-2, Cyclopropyl); $J_{\text{C-1(Cyclopropyl),P}} = 18.0$; $J_{\text{C-2(Propenyl),P}} = 1.7$; $J_{\text{C-3(Propenyl),P}} = 7.0$; $J_{\text{C-2(Cyclopropyl),P}} = 3.1$ Hz.

$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{PRu}$ (551.7) Ber. C 69.67 H 6.40 P 5.61 Ru 18.32
Gef. C 69.60 H 6.33 P 5.56 Ru 18.44

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^1, η^2 -2,2-dimethyl-(Z)-3-(1,1-dimethyl-2-propenyl)cyclopropyl](triphenylphosphan)ruthenium (**12**): Eine Lösung von 2.2 g (3.0 mmol) **1** in 220 ml Toluol und 14.7 ml einer 0.82 M Lösung mit 12 mmol 2,2-Dimethyl-(Z)-3-(1,1-dimethyl-2-propenyl)cyclopropylmagnesiumchlorid werden 2 h bei 60°C gehalten. Anschließend zieht man die Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den Rückstand mit 400 ml *n*-Pentan auf, filtriert und zieht erneut vom Filtrat das Pentan ab. Der Rückstand wird in 250 ml *n*-Pentan aufgenommen und über eine D4-Fritte filtriert. Das Filtrat hält man 1 d bei -25°C , trennt die Mutterlauge ab und trocknet die Kristalle. Es werden 905 mg (1.60 mmol; 53%) **12** erhalten. – ^1H -NMR [400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ($\delta \equiv 7.17$), 25°C]: $\delta^* = 4.47$ (10-H), 4.28 (1-H), 3.16 (2-H), 2.46 (3-H), (0.36) (4-H), (1.92) (5-H), 1.03 (6-H), 1.40 (7-H), 0.56 (8-H), 1.52 (9-H), 7.71 (o-H), 7.07 (*m*- und *p*-H); $J_{1,2} = 9.0$, $J_{1,3} = 10.9$ Hz. – ^{13}C -NMR [25.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta \equiv 20.43$), 35°C]: $\delta = 85.64$ (Cp), 74.22 (C-2, Propenyl), 56.95 (C-3, Cyclopropyl), 43.79 (C-1, Propenyl), 33.86 (C-3, Propenyl), 26.01 (C-2, Cyclopropyl), 16.51 (C-1, Cyclopropyl); $J_{\text{C-1(Cyclopropyl),P}} = 18.8$; $J_{\text{C-3(Propenyl),P}} = 4.8$; $J_{\text{C-2(Cyclopropyl),P}} = 2.7$ Hz.

$\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{PRu}$ (565.7) Ber. C 70.07 H 6.59 P 5.48 Ru 17.87
Gef. C 70.15 H 6.48 P 5.51 Ru 17.75

* Abweichend von der üblichen Bezifferung der H-Atome gelten hier zum besseren Vergleich die Zuordnungen entsprechend Lit.⁹⁾.

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Daten^{a)} der (η^1 -Alkenyl)- und (η^1, η^2 -Alkenyl)ruthenium-Komplexe der Typen **A** ($n = 0, 1, 2, 3$) und **B** ($n = 3$) sowie von η^3 -Allylverbindungen des Typs $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru} - \eta^3(\text{syn}) - \text{CH}_2 - \text{CR}^1 - \text{CR}^2\text{H}$

| Typ A | | Typ B | | Cp(PPh ₃)Ru – η ³ -Allyl | | | |
|--------------|--------------------|--------------|--------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------|
| | δ-Werte [ppm] | | δ-Werte [ppm] | R ¹ | R ² | δ-Werte [ppm] | |
| 2 | 52.3 ^{b)} | 10 | 65.8 ^{b)} | H | H | 13a | 67.2 ^{b)} |
| c) | 51.4 ^{d)} | 11 | 63.9 ^{b)} | H | H | 13b^{h)} | 61.1 ^{b)} |
| e) | 50.6 ^{d)} | 12 | 64.4 ^{b)} | H | CH ₃ | 6a | 67.3 ^{b)} |
| 3 | 53.1 ^{b)} | | | CH ₃ | H | | 67.3 ^{b)} |
| 4 | 53.3 ^{f)} | | | C ₂ H ₇ | H | 9 | 67.4 ^{g)} |
| | | | | CH ₃ | C ₂ H ₅ | 8 | 67.4 ^{g)} |

^{a)} Standard (extern): 85proz. H_3PO_4 , $\delta = 0$. - ^{b)} $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 35°C . - ^{c)} $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$. - ^{d)} $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 10°C . - ^{e)} $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru} - \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$. - ^{f)} $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 0°C . - ^{g)} $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 35°C . - ^{h)} *cisoid*- (oder *endo*-)Verbindung.

Thermolyse von 2: Eine Lösung von **2** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ wurde 0.5 h bei 120°C gehalten. Die Reaktionsprodukte **5**, PPh_3 , Ethylen und **6a** wurden ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifiziert. **5** und **6a** entstanden im Verhältnis 1.8 : 1.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -syn-1-methylallyl)(triphenylphosphan)ruthenium (6a**)³⁾:** ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 4.25$ (s, Cp), 2.75 (dd, *syn* 3-H, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, $J_{\text{P,H}} = 1$ Hz), 1.74 (CH_3 an C-1, d). - ^{31}P -NMR (32.4 MHz): $\delta = 67.3$.

Ethylen: ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 5.30$ (s).

Bildung von 6a durch Reaktion von 2 mit Ethylen: 0.2 g (0.28 mmol) **2** in 200 ml Toluol wurden im Autoklaven 2 h mit Ethylen (30 bar) bei 150°C gehalten. Es entstanden bei vollständigem Umsatz von **2** 85% **6a** neben 15% nicht identifiziertem Produkt. Die Analyse erfolgte ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch.

Bildung von 6 beim Erhitzen von 3: Eine Lösung von **3** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ wurde zunächst 1 h bei 80°C , dann 18 h bei 100°C gehalten. Die Produktverteilung wurde jeweils ^1H -NMR-spektroskopisch³⁾ bestimmt. Nach 1 h (80°C): 26% **3**, 30% **6a**, 26% **6b** und 18% **6c**, nach 18 h (100°C): 100% **6a**.

Bildung von 8 und 9 beim Erhitzen von 4 sowie Nachweis des Zwischenproduktes 7: a) Eine Lösung von **4** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ wurde im Meßkopf des ^1H -NMR-Gerätes bei 70°C gehalten. Nach 10 min beobachtete man folgende ^1H -NMR-Resonanzen für **7**:

(η^5 -Cyclopentadienyl)hydrido(η^2 -4-methyl-1,4-pentadien)(triphenylphosphan)ruthenium (7**):** ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 70°C): $\delta = -10.23$ (d, Ru-H, $J_{\text{P,H}} = 37.8$ Hz). - ^{31}P -NMR (32.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 10°C): $\delta = 76.1$ (s).

b) Eine Lösung von **4** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ wurde 8 h bei 100°C gehalten. Es entstanden **8** und **9** im Verhältnis 70 : 30. Die Identifizierung erfolgte ^1H -NMR-spektroskopisch.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -syn-1-ethyl-2-methylallyl)(triphenylphosphan)ruthenium (8**):** ^1H -NMR [400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $\delta = 7.20$, 25°C]: $\delta = 4.28$ (s, Cp), 2.81 (*syn* 3-H), 2.10 und 2.04 (CH_2 , Ethyl), 1.97 (CH_3 an C-2), 1.26 (CH_3 , Ethyl), 1.05 (*anti* 1-H), 0.52 (*anti* 3-H, $J_{\text{P,H}} = 18$ Hz).

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -2-propylallyl)(triphenylphosphan)ruthenium (9**):** ^1H -NMR [400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ($\delta = 7.20$, 25°C]): $\delta = 4.36$ (s, Cp), 2.93 (*syn* 1-H, *syn* 3-H), 1.85 (2H, 1-H,

Propyl), 1.70 (2H, 2-H, Propyl), 1.04 (3H, 3-H, Propyl), 0.76 (*anti* 1-H, *anti* 3-H, $J_{\text{P,H}} = 18 \text{ Hz}$).

Thermolyse von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{cyclopropyl})\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{ruthenium}^{4)}$: Eine Lösung des Cyclopropylruthenium-Komplexes in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ wurde 1 h bei 120°C gehalten. Die Reaktionsprodukte **5**, PPh_3 , Cyclopropan und **13a** wurden ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifiziert; **5** und **13a** entstanden im Verhältnis 2:1.

*$(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\text{triphenylphosphan})\text{ruthenium}$ (**13a**)³⁾*: ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 4.26$ (s, Cp), 2.83 (d, *syn* 1-H, *syn* 3-H, $^3J_{\text{H,H}} = 7 \text{ Hz}$), 0.65 (dd, *anti* 1-H und *anti* 3-H, $^3J_{\text{H,H}} = 16 \text{ Hz}$, $J_{\text{P,H}} = 16 \text{ Hz}$).

5: ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 4.44$ (s, Cp). – ^{31}P -NMR (32.4 MHz): $\delta = 62.8$ (d, $J_{\text{P,P}} = 34.2 \text{ Hz}$), -17.7 (d).

PPh_3 : ^{31}P -NMR (32.4 MHz): $\delta = -5.7$ (s).

Cyclopropan: ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 0.18$ (s).

- ¹⁾ Vorläufige Mittel.: *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⁾ *H. Lehmkuhl, H. Mauermann und R. Benn*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 754.
- ⁴⁾ *H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott*, Chem. Ber. **116**, 159 (1983), vorstehend.
- ⁵⁾ *M. I. Bruce, R. C. F. Gardner und F. G. A. Stone*, J. Organomet. Chem. **40**, C39 (1972).
- ⁶⁾ *H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott*, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 317.
- ⁷⁾ *H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn und A. Ruffińska*, J. Organomet. Chem. **216**, C41 (1981).
- ⁸⁾ *H. Lehmkuhl und K. Mehler*, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1841.
- ⁹⁾ *R. Benn, J. Klein, A. Ruffińska und G. Schroth*, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1595 (1981).
- ¹⁰⁾ Siehe z. B. *D. Windisch*, in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 23, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971, und *J. D. Roberts und M. C. Caserio*, Basic Principles of Organic Chemistry, S. 79, 113, W. A. Benjamin, New York-Amsterdam 1965.
- ¹¹⁾ Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards, Washington 1952.
- ¹²⁾ *S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw und R. Walsh*, Chem. Rev. **69**, 279 (1969).
- ¹³⁾ *T. Blackmore, M. I. Bruce und F. G. A. Stone*, J. Chem. Soc. A **1971**, 2376; J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 106.
- ¹⁴⁾ *H. Lehmkuhl, D. Reinehr, G. Schomburg, D. Henneberg, H. Damen und G. Schroth*, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 103.

[116/82]