Ruthenocene mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden

Ruthenocene Complexes Containing Sterically Demanding Cyclopentadienyl Ligands

Herbert Schumann, Susanne Stenz, Stefan H. Mühle und Sebastian Dechert

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schumann. E-mail: Schumann@chem.tu-berlin.de

Z. Naturforsch. **58b,** 514 – 520 (2003); eingegangen am 15. Januar 2003

1-*tert*-Butyl-2,4-cyclopentadiene (**1**), 1,3-di(*tert*-butyl)-2,4-cyclopentadiene (**2**), 1-ethyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadiene (**3**), 1-*iso*-propyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadiene (**4**), 1-*tert*-butyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadiene (**5**), and 1-phenyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadiene (**6**) react with *n*-butyl lithium followed by tributyltin chloride to give the corresponding tributyl(cyclopentadienyl)stannanes $Bu_3SnCp^{\#}$ **1a** to **6a**. The reactions of **1a** to **6a** with $Ru(COD)Cl_2$ result in the formation of the corresponding ruthenocenes $RuCp^{\#}_2$ **1b** to **6b**. $Ru(C_5H_3Ph_2)_2$ (**7b**) is prepared from $[Ru(p\text{-cymol})Cl_2]_2$ and $Na[C_5H_3Ph_2]$. The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the new stannanes **1a** to **6a** and the ruthenocenes **1b** to **7b** as well as the single crystal X-ray structure of **4b** are reported and discussed.

Key words: Ruthenium Complexes, Cyclopentadienylruthenium Complexes, Organotin Compounds

Einleitung

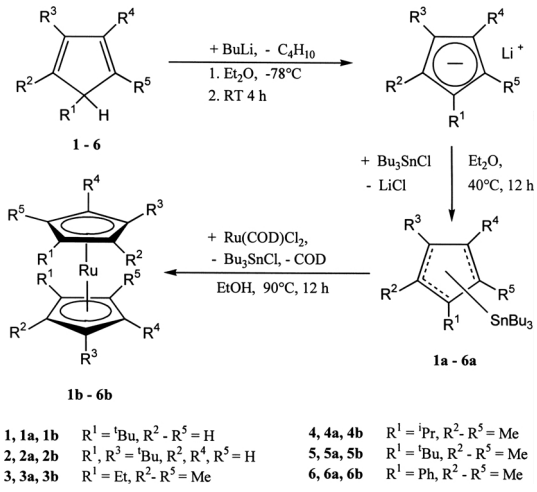
Ruthenocenderivate mit substituierten Cyclopentadienylliganden sind seit der Synthese des Grundkörpers $Ru(C_5H_5)_2$ durch Wilkinson im Jahre 1953 [1] in großer Zahl beschrieben worden [2]. Sie wurden entweder durch Umsetzung von Ruthenium(III)-Verbindungen mit Cyclopentadienyl-Grignard-Reagentien [1], Cyclopentadienylnatrium [3] oder auch Pentamethylcyclopentadien, direkt [4] oder in Gegenwart von Zink als Reduktionsmittel [5], immer aber nur in sehr geringen Mengen erhalten. Im Falle von $Ru(C_5H_5)_2$ und $Ru(C_5Me_5)_2$ gelang eine Steigerung der Ausbeute erst durch die Verwendung entsprechender Cyclopentadienylstannane als Ligandenüberträger, wie die Reaktionen von $Ru(COD)Cl_2$ mit $Bu_3SnC_5H_5$ [6,7] oder $Bu_3SnC_5Me_5$ [6] zeigten. Auch Ruthenocene mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden wie $Ru(C_5H_2{}^iPr_3)_2$ [8] und $Ru(C_5HPh_4)_2$ [9] ließen sich nach konventionellen Methoden nur mit schlechten Ausbeuten erhalten. Um derartige Ruthenocene leichter und in befriedigenderen Ausbeuten zugänglich zu machen, haben wir bisher noch nicht bekannte Tributyl(cyclopentadienyl)stannane mit hochsubstituierten Cyclopentadienylresten dargestellt und diese dann im Rahmen unserer Arbeiten über Metallocene mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden [10 – 15] zur Synthese neuer Ruthenocene eingesetzt.

Synthese und Eigenschaften

Tributyl(cyclopentadienyl)stannane

1-*tert*-Butyl-2,4-cyclopentadien (**1**) [16], 1,3-Di-(*tert*-butyl)-2,4-cyclopentadien (**2**) [16, 17], 1-Ethyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien (**3**) [18, 19], 1-*iso*-Propyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien (**4**) [20], 1-*tert*-Butyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien (**5**) [21] und 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien (**6**) [22] werden in etherischer Lösung bei −78 °C von *n*-Butyllithium unter Bildung der entsprechenden Cyclopentadienyllithiumsalze metalliert. Diese reagieren *in situ* mit Tributylzinnchlorid in siedendem Ether unter Abspaltung von Lithiumchlorid und Bildung der Tributyl(cyclopentadienyl)stannane **1a – 6a** (Schema 1). Sie werden als farblose (**1a – 5a**) oder gelbliche Flüssigkeiten (**6a**) in Ausbeuten zwischen 50 und 81 % isoliert und stellen jeweils Gemische von Stellungsisomeren dar, in denen die Tributylzinngruppe in unterschiedlichen Positionen an den Cyclopentadienylring gebunden ist. **1a – 6a** wurden jeweils als Isomerengemische zur Synthese der im Folgenden beschriebenen Ruthenocene eingesetzt.

0932–0776 / 03 / 0600–0514 $ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



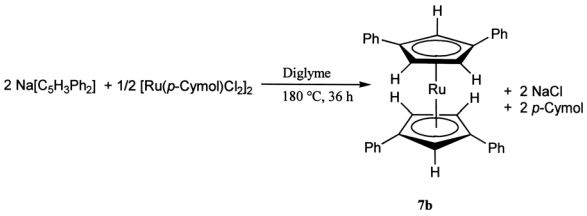
Schema 1.

Ruthenocene

Cyclooctadienylrutheniumdichlorid reagiert mit den Isomerengemischen der Tributyl(cyclopentadienyl)stannane **1a – 6a** in siedendem Ethanol unter Bildung der entsprechenden Ruthenocene (η^5-$Cp^{\#})_2Ru$ (**1b – 6b**) (Schema 1), die in Ausbeuten zwischen 46 und 83 % als farblose Pulver isoliert werden. Sie schmelzen ohne Zersetzung zwischen 101 (**1b**) und 193 °C (**2b**) und lösen sich gut in Chloroform, in heißen Alkoholen und in siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen. Einzig **4b** kristallisiert aus Ethanol in zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen. $(1,3\text{-}^tBu_2C_5H_3)_2Ru$ (**2b**) [23] und $(C_5Me_4Et)_2Ru$ (**3b**) [24] wurden bereits beschrieben oder im Zusammenhang mit anderen linearen Metallocenen bezüglich ihrer Strukturparameter diskutiert [25].

Symmetrisches Tetraphenylruthenocen (**7b)** entsteht bei der Umsetzung von *p*-Cymoldichlorruthenium mit 1,3-Diphenylcyclopentadienylnatrium in Diglyme bei 180 °C in 44 % Ausbeute in Form zitronengelber Nadeln (Schema 2).

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Komplexe **1b – 7b**, aufgenommen in $CDCl_3$, zeigen die zu erwartenden Signale im jeweils dafür charakteristischen Bereich. So erscheinen für **1b** und **2b** neben scharfen Singuletts für die *tert*-Butylprotonen zwei Tripletts bei 4,43 und 4,48 (**1b**) bzw. ein Dublett bei 4,27 und ein Triplett bei 4,35 ppm (**2b**) für die Cyclopentadienylprotonen. Die Spektren von **3b – 6b** zeigen neben den Signalen für den Ethyl-, *iso*-Propyl-, *tert*-Butyl- oder Phenyl-Substituenten bei 0,99 und 1,93 (**3b**), 1,20 und 2,51 (**4b**), 1,28 (**5b**) bzw. 7,16 bis 7,27 ppm (**6b**) die für tetramethylsubstituierte Cyclopentadienylringe charakteristischen Singulett-Signale für die Methylprotonen bei 1,7 ppm.



Schema 2.

In den protonenentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektren von **1b** und **2b** beobachtet man die Signale für die C-Atome der *tert*-Butylgruppen bei 30 ppm und die für die C-Atome der Cyclopentadienylringe zwischen 67 und 105 ppm. Bei **7b** treten die Signale für die C-Atome der Cyclopentadienylringe zwischen 69 und 92 ppm und die für die C-Atome der Phenylgruppen zwischen 125 und 136 ppm auf. Mit Hilfe von DEPT-Spektren konnten die Signale den quartären, tertiären und primären C-Atomen zugeordnet werden. So erscheinen die Signale der tertiären C-Atome der Cyclopentadienylringe in den Spektren von **1b**, **2b** und **7b** wie erwartet zwischen 67 und 72 ppm, was mit den Messungen von Singleton und Boyens *et al.* an Decamethylruthenocen übereinstimmt [7]. Im Gegensatz dazu sind die Signale der quartären C-Atome der Cyclopentadienylringe von **1b** und **2b** (105 ppm) aufgrund der Entschirmung durch die *tert*-Butylsubstituenten gegenüber jenen von **7b** um 15 ppm tieffeld-verschoben. Erwartungsgemäß erscheinen in den Spektren von **3b – 6b** die Signale für die C-Atome der an den Cyclopentadienylringen gebundenen Methylgruppen zwischen 10 und 14 ppm und die der CH_3-substituierten quartären Cyclopentadienyl-C-Atome zwischen 80 und 85 ppm. Mit zunehmendem Raumanspruch des fünften Substituenten verschiebt sich das Signal des zugehörigen quartären Cyclopentadienylring-C-Atoms nach niedrigeren Feldern: (**3b,** C_2H_5, 88 ppm; **6b**, C_6H_5, 93 ppm; **4b**, *iso*-C_3H_7, 95 ppm; **5b**, *tert*-C_4H_9, 99 ppm). Die Tatsache, dass sowohl für **6b** als auch für **7b** die Signale der phenyl-substituierten quartären C-Atome bei 92 bzw. 93 ppm liegen, zeigt deutlich, dass der α-Effekt der elektronenziehenden Phenylgruppen eine Entschirmung der quartären C-Atome verursacht. Die schwach hochfeld-verschiebenden β-Effekte der Methylsubsti-

Tab. 1. Parameter der Einkristalle, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung von **4b**.

Formeleinheit	$C_{24}H_{38}Ru$
M_w (g mol^{-1})	427.6
Kristallgröße (mm^3)	$0.50 \times 0.30 \times 0.15$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z (Formeleinheiten)	2
a (Å)	8.283(6)
b (Å)	8.957(11)
c (Å)	16.59(2)
α (°)	90.49(9)
β (°)	103.79(7)
γ (°)	99.24(8)
V (Å^3)	1179(2)
D_c (g cm^{-3})	1.205
$F(000)$	452
μ(Mo-K$_\alpha$) (mm^{-1})	0.669
2θ-Messbereich (°)	$3 \leq 2\theta \leq 53$
Messwinkel (°)	$(1.00 + 0.35 \cdot \tan\theta)$
Reflexe, gesammelt	4873
Reflexe, unabhängig	4571
Reflexe, beobachtet, $I > 2\sigma(I)$	2915
Daten / Restr. / Param.	4560 / 0 / 239
Min. / max. (e Å^{-3})	−1.087 / 1.144
R_1 $I > 2\sigma(I)$ / alle Daten[a]	0.0652 / 0.1145
wR_2 $I > 2\sigma(I)$ / alle Daten[b]	0.1443 / 0.1708
Goodness of fit[c]	1.015

[a] $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$; [b] $wR_2 = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$; [c] GOOF = $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(n-p)]^{1/2}$.

tuenten werden dabei kompensiert. Während die Verschiebungen der *tert*-butyl-substituierten quartären C-Atome von **1b** und **2b** 106 bzw. 105 ppm betragen, erscheint das entsprechende Signal für **5b** bei 99 ppm. Der α-Effekt des *tert*-Butyl-Substituenten bewirkt somit in allen drei Fällen eine Entschirmung der C-Atome, wenngleich diese im Falle von **5b** auf Grund des β-Effektes der gleichzeitig vorhandenen Methylgruppen etwas abgeschwächt wird.

In den Massenspektren von **1b – 4b**, **6b** und **7b** bilden die Molekülpeaks den Basispeak, bei **5b** das Fragment $[Ru(C_5Me_4{}^tBu)(C_5Me_4)]^+$. Bei der Zersetzung von **1b – 6b** im Massenspektrometer treten die durch Abspaltung von Alkylgruppen entstehenden Fragmente mit hohen relativen Intensitäten auf (> 40 %). Nur bei **7b** treten außer dem Liganden (*m/z* = 9 %) keine weiteren Fragmente mit nennenswerten Intensitäten auf.

*Röntgenstrukturanalyse von Ru($C_5Me_4{}^iPr$)$_2$ (**4b**)*

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **4b** wurden aus Ethanol bei −18 °C isoliert. Die kristallographischen Daten und Verfeinerungsparameter sind in Tab. 1 dokumentiert. Das Ruthenocen kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 und zeigt das im Zentrum sitzende Rutheniumatom von zwei η^5-gebundenen, nahezu parallel angeordneten Cyclopentadienylringen umgeben. Der Winkel Cp1 - Ru - Cp2 beträgt 177°. Der gemittelte Ru-C-Abstand liegt bei 2,23 Å und ist damit etwas größer als bei $Ru(C_5H_5)_2$ (2,19 Å [26]), $Ru(C_5Me_5)_2$ (2,17 Å [7]) und $Ru(C_5H_2{}^iPr_3)_2$ (2,19 Å [27]). Die Cyclopentadienylringe sind so gegeneinander verdreht, dass die beiden *iso*-Propylgruppen den größtmöglichen Abstand voneinander einnehmen. Der Abstand vom Rutheniumatom zu den Zentren der beiden Cyclopentadienylringe beträgt jeweils 1,85 Å.

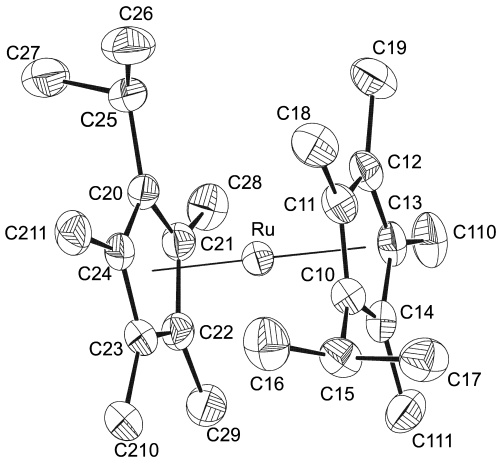


Abb. 1. ORTEP-Plot [28] der Molekülstruktur von **4b** mit den Atombezeichnungen und den Schwingungsellipsoiden, dargestellt mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Die H-Atome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern (Cp1 ist definiert als Zentroidposition der Ringatome C(10)-C(14), Cp2 als Zentroidposition der Ringatome C(20)-C24)): Ru-Cp1 1.850(2), Ru-Cp2 1.853(2), Ru-C(10) 2.239(6), Ru-C(11) 2.238(6), Ru-C(12) 2.236(6), Ru-C(13) 2.226(6), Ru-C(14) 2.226(6), C(10)-C(11) 1.463(10), C(11)-C(12) 1.478(10), C(12)-C(13) 1.460(10), C(13)-C(14) 1.472(10), C(14)-C(10) 1.479(10), C(10)-C(15) 1.538(10), C(11)-C(18) 1.548(10), Cp1-Ru-Cp2 176.98(10), C(11)-C(10)-C(15) 128.3(6), C(10)-C(11)-C(18) 127.9(6).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln in Schlenkkolben in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff durchgeführt. $C_5H_5{}^tBu$ (**1**) [16], $C_5H_4{}^tBu_2$ (**2**) [16, 17], C_5HMe_4Et (**3**) [18, 19], $C_5HMe_4{}^iPr$ (**4**) [20], $C_5HMe_4{}^tBu$ (**5**) [21],

C_5HMe_4Ph (**6**) [22] und $C_5H_4Ph_2$ (**7**) [29] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. $Ru(COD)Cl_2$ und $[Ru(p\text{-cymol})Cl_2]_2$ wurden von Aldrich bezogen. – ^{1}H- und ^{13}C-NMR: Bruker ARX 200 (200 bzw. 50,32 MHz) in $CDCl_3$ gegen TMS. – MS: Varian MAT-311 A (Elektronenstoßionisation, 70 eV). – IR: Perkin-Elmer 580B in KBr. – CH-Analysen: Perkin-Elmer 240C CHNS/O Analyzer.

*$Bu_3SnC_5H_4{}^tBu$ (**1a**):* Zu einer Lösung von 5,01 g (41 mmol) 1-*tert*-Butyl-2,4-cyclopentadien (**1**) in 100 ml Diethylether werden bei −78 °C 26,6 ml *n*-Butyllithium (41 mmol, 1,6 M in Hexan) und nach anschließendem vierstündigen Rühren bei Raumtemperatur 13,35 g (41 mmol) Tributylzinnchlorid in 20 ml Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom Niederschlag abdekantiert und die verbleibende gelbliche Lösung fraktioniert destilliert. Man erhält **1a** als farblose Flüssigkeit. Ausb.: 13,60 g (81 %), Sdp.: 70 – 78 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR: $\delta = 0.51 - 0.86$ [m, 6 H, $CH_2(^nBu)$], 0.93 – 1.07 [m, 9 H,$CH_3(^nBu)$], 1.37 – 1.67 [m, 12 H, $CH_2(^nBu)$], 1.23 – 1.26 [m, 9 H, $CH_3(^tBu)$], 4.95 – 5.34 [(m, 4 H, CH(Cp)]. – ^{13}C-NMR: $\delta = 10.93$ (CH_2Sn), 13.59 [$CH_3(^nBu)$], 27.43, 29.19 [$CH_2(^nBu)$], 31.14 [$CH_3(^tBu)$], 32.69 [$C(^tBu)$], 65.86 [SnCH(Cp)], 83.52, 90.49, 123.04 [CH(Cp)], 151.74 [^{t}Bu-C(Cp)].

*$Bu_3SnC_5H_3{}^tBu_2$ (**2a**):* Darstellung analog **1a** aus 5,0 g (28 mmol) 1,3-Di(*tert*-butyl)-2,4-cyclopentadien in 40 ml Diethylether, 17,5 ml *n*-Butyllithium (28 mmol, 1,6 M in Hexan) und 9,11 g (28 mmol) Tributylzinnchlorid in 20 ml Diethylether. Man erhält **2a** als farblose Flüssigkeit. Ausb.: 8,51 g (65 %), Sdp.: 83 – 87 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR: $\delta = 0.49 - 0.86$ [m, 6 H, $CH_2(^nBu)$], 0.90 – 1.00 [m, 9 H,$CH_3(^nBu)$], 1.33 – 1.57 [m, 12 H, $CH_2(^nBu)$], 1.25 – 1.27 [m, 18 H, $CH_3(^tBu)$], 5.22 [s, 1 H, CH(Cp)], 6.45 [s, 2 H, CH(Cp)]. – ^{13}C-NMR: $\delta = 11.35$ (CH_2Sn), 22.56 [$CH_3(^nBu)$], 26.98, 29.14 [$CH_2(^nBu)$], 31.54 [$CH_3(^tBu)$], 32.63 [$C(^tBu)$], 83.53 [SnCH(Cp)], 120.54, 121.27 [CH(Cp)], 152.23, 154.74, 154.74 [^{t}Bu-C(Cp)].

*$Bu_3SnC_5Me_4Et$ (**3a**):* Darstellung analog **1a** aus 4,05 g (27 mmol) 1-Ethyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien in 70 ml Diethylether, 18,5 ml *n*-Butyllithium (27 mmol, 1,6 M in Hexan) und 8,79 g (27 mmol) Tributylzinnchlorid in 30 ml Diethylether. Man erhält **3a** als farblose Flüssigkeit. Ausb.: 8,50 g (72 %), Sdp.: 110 – 115 °C/0.05 mbar. – ^{1}H-NMR: $\delta = 0.49 - 0.86$ [m, 6 H, $CH_2(^nBu)$], 0.90 – 1.00 [m, 9 H,$CH_3(^nBu)$], 1.33 – 1.57 [m, 12 H, $CH_2(^nBu)$], 1.57 – 1.78 [m, 3 H, CH_3(Et)], 1.91 – 1.94 [m, 12 H, CH_3(Cp)], 2.23 – 2.34 [m, 2 H, CH_2(Et)]. – ^{13}C-NMR: $\delta = 8.7$ [$CH_3(^nBu)$], 10.04 [CH_3(Et)], 11.62 (CH_2Sn), 13.69 [CH_3(Cp)], 20.88 [CH_2(Et)], 27.5, 29.2 [$CH_2(^nBu)$], 51.25 [SnCEt(Cp)], 120.37, 125.88 [CMe(Cp)].

*$Bu_3SnC_5Me_4{}^iPr$ (**4a**):* Darstellung analog **1a** aus 4,76 g (29 mmol) 1-*iso*-Propyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien in 60 ml Diethylether, 17,9 ml *n*-Butyllithium (29 mmol, 1,6 M in Hexan) und 9,44 g (29 mmol) Tributylzinnchlorid in 40 ml Diethylether. Man erhält **4a** als farblose Flüssigkeit. Ausb.: 6,50 g (50 %), Sdp.: 170 – 175 °C/0.05 mbar. – ^{1}H-NMR (400 MHz): $\delta = 0.77 - 0.80$ [m, 6 H, $CH_2(^nBu)$], 0.91 – 0.95 [m, 9 H, $CH_3(^nBu)$], 1.12 [d, $^3J = 1.71$ Hz, 3 H, $CH_3(^iPr)$], 1.14 [d, $^3J = 1.71$ Hz, 3 H, $CH_3(^iPr)$], 1.31 – 1.34 [m, 6 H, $CH_2(^nBu)$], 1.43 – 1.44 [m, 6 H, $CH_2(^nBu)$], 1.81, 1.94 [s, 12 H, CH_3(Cp)], 2.74 [sept, $^3J = 1.70$ Hz, 1 H, $CH(^iPr)$]. – ^{13}C-NMR (100.64 MHz): $\delta = 10.22$ [$CH_3(^nBu)$], 11.84, 12.60 [CH_3(Cp)], 13.64 [$CH_3(^nBu)$], Cp)), 21.90 [$CH_3(^iPr)$], 28.07 [$CH(^iPr)$], 17.63, 29.17 [$CH_2(^nBu)$], 66.05 [SnC(Cp)], 117.34, 125.78 [CMe(Cp)].

*$Bu_3SnC_5Me_4{}^tBu$ (**5a**):* Darstellung analog **1a** aus 8,02 g (45 mmol) 1-*tert*-Butyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien in 130 ml Diethylether, 28,0 ml *n*-Butyllithium (45 mmol, 1,6 M in Hexan) und 13,34 g (41 mmol) Tributylzinnchlorid in 40 ml Diethylether. Man erhält **5a** als farblose Flüssigkeit. Ausb.: 10,61 g (55 %), Sdp.: 105 – 110 °C/0.1 mbar. – IR: $\upsilon = 3444$ (br), 2957 (st), 2926 (st), 2871 (m), 2854 (m), 1464 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (400 MHz): $\delta = 0.83 - 1.07$ [m, 15 H, $CH_2(^nBu)$, $CH_3(^nBu)$], 1.21 – 1.26 [m, 9 H, $CH_3(^tBu)$], 1.28 – 1.52 [m, 24 H, $CH_2(^nBu)$, CH_3(Cp)]. – ^{13}C-NMR (100.64 MHz): $\delta = 8.78$ [$CH_3(^nBu)$], 13.74 [$CH_2(^nBu)$], 26.73 [$CH_2(^nBu)$], 27.31, 27.50 [CH_3(Cp)], 28.30 [$C(^tBu)$], 29.27 [$CH_3(^tBu)$], 30.24 [$CH_2(^nBu)$], 91.71 [SnC(Cp)], 136.42, 138.57 [CMe(Cp)].

*$Bu_3SnC_5Me_4Ph$ (**6a**):* Darstellung analog **1a** aus 1,40 g (7,1 mmol) 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien in 30 ml Diethylether, 4,4 ml *n*-Butyllithium (7,10 mmol, 1,6 M in Hexan) und 2,30 g (7,10 mmol) Tributylzinnchlorid in 10 ml Diethylether. Man erhält **6a** als gelbliche Flüssigkeit. Ausb.: 2,11 g (61 %), Sdp.: 180 – 185 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR: $\delta = 0.80 - 0.99$ [m, 6 H, $CH_2(^nBu)$], 1.25 – 1.44 [m, 15 H, $CH_3(^nBu)$, $CH_2(^nBu)$], 1.85 – 2.01 [m, 6 H, $CH_2(^nBu)$], 1.92 [s, 6 H, CH_3(Cp)], 1.98 [s, 6 H, CH_3(Cp)], 7.29 – 7.38 (m, 5 H, Ph). – ^{13}C-NMR: $\delta = 10.31$ [$CH_2(^nBu)$], 12.45, 12.53 [CH_3(Cp)], 14.10 [$CH_3(^nBu)$], 27.31, 29.06 [$CH_2(^nBu)$], 111.33 [SnC(Cp)], 123.11, 125.49, 127.74, 129.93 (Ph), 134.01, 138.45 (Cp).

*$Ru(C_5H_4{}^tBu)_2$ (**1b**):* Zu einer Lösung von 2,11 g (7,5 mmol) Cyclooctadienylrutheniumdichlorid in 120 ml Ethanol werden bei Raumtemperatur 4,9 g (12,0 mmol) Tributyl(*tert*-butylcyclopentadienyl) stannan (**1a**) gegeben und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird heiß abdekandiert, auf −18 °C abgekühlt und 36 h bei −18 °C stehen gelassen. Der gebildete farblose Feststoff wird bei −18 °C abfiltriert und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält

1b als farbloses Pulver. Ausb.: 1,18 g (57 %), Schmp.: 101 – 105 °C. – IR: ν = 3103 (s), 2961 (st), 2862 (m), 1476 (s), 1459 (s), 1300 (s), 1353 (m), 1270 (s), 1038 (s), 1034 (s), 896 (s), 809 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (400 MHz): δ = 1.14 (s, 18 H, CH_3), 4.43 (t, ^3J = 1.74 Hz, 4 H, C_5H), 4.48 (t, ^3J = 1.59 Hz, 4 H, C_5H). – ^{13}C-NMR: δ = 30.10 [C(^{t}Bu)], 31.66 [CH_3(^{t}Bu)], 68.41, 69.73 (C_5H), 105.71 [C_5(^{t}Bu)]. – MS (44 °C, ^{102}Ru): *m/z* (%) = 344 (100) $[M]^+$, 329 (84), 273 (18), 232 (8). – $C_{18}H_{26}Ru$ (343.47): ber. C 62.94, H 7.63; gef. C 63.04, H 7.59.

Ru($C_5H_3{}^tBu_2$)$_2$ (**2b**)*:* Darstellung analog **1b** aus 0,64 g (2,30 mmol) Cyclooctadienylrutheniumdichlorid und 2,71 g (5,80 mmol) Tributyl(di-*tert*-butylcyclopentadienyl)stannan (**1a**) in 60 ml Ethanol. Man erhält **2b** als farbloses Pulver. Ausb.: 0,75 g (72 %), Schmp.: 193 – 195 °C (190 – 192 °C [24]). – IR: ν = 3096 (s), 2956 (st), 2925 (m), 2901 (m), 2861 (m), 1484 (m), 1460 (m), 1362 (m), 1357 (m), 1251 (m), 841 (s), 811 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR: δ = 1.15 (s, 36 H, CH_3), 4.27 (d, ^3J = 1.4 Hz, 4 H, C_5H), 4.35 (d, ^3J = 1.4 Hz, 2 H, C_5H,), – ^{13}C-NMR: δ = 30.40 [C(^{t}Bu)], 31.10 (CH_3), 67.50, 68.20 [CH(Cp)], 104.82 [^{t}Bu-C(Cp)]. – MS (88 °C, ^{102}Ru): *m/z* (%) = 456 (100) $[M]^+$, 441 (40), 384 (6), 369 (6), 312 (5). – $C_{26}H_{42}Ru$ (455.69): ber. C 68.53, H 9.29; gef. C 67.91, H 9.64.

Ru(C_5Me_4Et)$_2$ (**3b**)*:* Darstellung analog **1b** aus 0,61 g (2,20 mmol) Cyclooctadienylrutheniumdichlorid und 1,92 g (4,34 mmol) Tributyl[(ethyl)tetramethylcyclopentadienyl]stannan (**3a**) in 40 ml Ethanol. Man erhält **3b** als farbloses Pulver. Ausb.: 0,73 g (83 %), Schmp.: 129 – 132 °C. – IR: ν = 2958 (st), 2925 (s), 2904 (st), 2862 (m), 1473 (s), 1451 (s), 1374 (s), 1030 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (400 MHz): δ = 0.99 [t, ^3J = 7.5 Hz, 6 H, CH_3(Et)], 1.65, 1.66 [s, 24 H, CH_3(Cp)], 1.99 [q, ^3J = 7.58 Hz, 4 H, CH_2(Et)]. – ^{13}C-NMR (100.64 MHz): δ = 9.89, 10.09 [CH_3(Cp)], 13.70 [CH_3(Et)], 17.50 [CH_2(Et)], 82.37, 83.12 [CMe(Cp)], 88.64 [CEt(Cp)]. - - MS (58 °C, ^{102}Ru): *m/z* (%) = 400 (100) $[M]^+$, 385 (66), 371 (33). – $C_{22}H_{34}Ru$ (399.58): ber. C 66.13, H 8.58; gef. C 65.70, H 8.68.

Ru($C_5Me_4{}^iPr$)$_2$ (**4b**)*:* Darstellung analog **1b** aus 0,54 g (1,90 mmol) Cyclooctadienylrutheniumdichlorid und 1,74 g (3,81 mmol) Tributyl[(*iso*-propyl)tetramethylcyclopentadienyl]stannan (**4a**) in 30 ml Ethanol. Man erhält **4b** als farblose, nadelförmige Kristalle. Ausb.: 0,62 g (76 %), Schmp.: 160 – 163 °C. – IR: ν = 2983 (br), 2961 (br), 2951 (br), 1472 (s), 1376 (s), 1355 (s), 1038 (m) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR: δ = 1.20 [d, ^3J = 7.07 Hz, 12 H, CH_3(^{i}Pr)], 1.65, 1.72 [s, 24 H, CH_3(Cp)], 2.51 [sept, ^3J = 7.09 Hz, 2 H, CH(^{i}Pr)]. – ^{13}C-NMR: δ = 10.20, 11.09, [CH_3(Cp)], 23.08 [CH_3(^{i}Pr)], 26.85 [CH(^{i}Pr)], 81.92, 83.02 [CMe(Cp)], 95.26 [C^{i}Pr(Cp)]. – MS (83 °C, ^{102}Ru): *m/z* (%) = 428 (100) $[M]^+$, 414 (40), 385 (99), 367 (10), 352 (8). – $C_{24}H_{38}Ru$ (427.64): ber. C 67.44, H 8.96; gef. C 67.22, H 9.52.

Ru($C_5Me_4{}^tBu$)$_2$ (**5b**)*:* Darstellung analog **1b** aus 1,41 g (5,05 mmol) Cyclooctadienylrutheniumdichlorid und 7,01 g (15,01 mmol) Tributyl[(*tert*-butyl)tetramethylcyclopentadienyl]stannan (**5a**) in 100 ml Ethanol. Man erhält **5b** als farbloses Pulver. Ausb.: 1,12 g (49 %), Schmp.: 163 – 166 °C. – IR: ν = 2950 (br), 2904 (br), 1478 (s), 1456 (s), 1379 (m), 1355 (m), 1041 (s), 1026 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR: δ = 1.28 [s, 18 H, CH_3(^{t}Bu)], 1.64, 1.84 [s, 24 H, CH_3(Cp)]. – ^{13}C-NMR: δ = 10.88, 14.32 [CH_3(Cp)], 32.29 [CH_3(^{t}Bu)], 33.48 [C(^{t}Bu)], 82.27, 84.0 [CMe(Cp)], 98.47 (C(^{t}Bu)Cp].)]. – MS (115 °C, ^{102}Ru): *m/z* (%) = 456 (90) $[M]^+$, 411 (10), 399 (100) $[M\text{-}{}^tBu]^+$, 383 (21), 367 (13), 341 (7). – $C_{26}H_{42}Ru$ (455.69): ber. C 68.53, H 9.29; gef. C 68.07, H 8.81.

Ru(C_5Me_4Ph)$_2$ (**6b**)*:* Darstellung analog **1b** aus 0,53 g (1,90 mmol) Cyclooctadienylrutheniumdichlorid und 1,85 g (3,80 mmol) Tributyl[(phenyl)tetramethylcyclopentadienyl]stannan (**6a**) in 40 ml Ethanol. Man erhält **6b** als farbloses Pulver. Ausb.: 0,75 g (79 %), Schmp.: 135 – 137 °C. – IR: ν = 3051 (s), 2964 (br), 2943 (br), 2902 (br), 2853 (br), 1600 (m), 1505 (s), 1471 (s), 1445 (s), 1377 (m), 759 (s), 706 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR: δ = 1.73 [s, 12 H, CH_3(Cp)], 1.75 [s, 12 H, CH_3(Cp)], 7.16 – 7.27 (m, 10 H, Ph). – ^{13}C-NMR: δ = 10.10, 11.13 [CH_3(Cp)], 83.15, 84.16 [CMe(Cp)], 92.69 [CPh(Cp)], 125.54, 127.33, 131.09 (Ph), 136.47 (Cp). – MS (121 °C, ^{102}Ru): *m/z* (%) = 496 (100) $[M]^+$, 481 (27), 463 (6), 428 (9), 385 (8), 290 (6), 248 (9). – $C_{30}H_{34}Ru$ (495.67): ber. C 72.70, H 6.91; gef. C 72.09, H 7.24.

Ru($C_5H_3Ph_2$)$_2$ (**7b**)*:* Zu einer Suspension von 1,23 g (4,01 mmol) *p*-Cymolrutheniumdichlorid in 70 ml Diglyme werden bei Raumtemperatur 1,97 g (8,02 mmol) 1,3-Diphenylcyclopentadienylnatrium gegeben und 36 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird heiß abdekantiert, der verbliebene Rückstand mehrmals mit je 20 ml Hexan gewaschen und im Vakuum (0,001 mbar) getrocknet. Das farblose Produkt wird bei 80 °C aus 100 ml Toluol umkristallisiert. Man erhält **7b** als zitronengelbes Pulver. Ausb.: 4,10 g (44 %), Schmp.: 247 – 249 °C. – IR: ν = 3058 (br), 2958 (s), 2926 (s), 2856 (s), 1602 (m), 1452 (m), 1077 (s), 833 (s), 755 (s), 690 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 4.97 (d, ^3J = 1.3 Hz, 4 H, C_5H), 5.36 (t, ^3J = 1.3 Hz, 2 H, C_5H), 7.01 - - 7.07 (m, 20 H, Ph). – ^{13}C-NMR (CD_2Cl_2): δ = 69.71, 72.19 (C_5H), 91.74 [CPh(Cp)], 125.97, 126.14, 128.49 (Ph), 136.18 [CCp(Ph)]. – MS (250 °C, ^{102}Ru): *m/z* (%) = 536 (100) $[M]^+$, 315 (11), 217 (9). – $C_{34}H_{26}Ru$ (535.65): ber. C 76.24, H 4.89; gef. C 75.80, H 4.75.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Ru($C_5Me_4{}^iPr$)$_2$ (**4b**) konnten aus einer gesättigten Ethanollösung

nach mehrtägigem Stehen bei −18 °C isoliert werden. Diese wurden mit einem Enraf-Nonius CAD-4 [30] (ω-2θ-Scan) bei Raumtemperatur vermessen (Mo-K$_\alpha$-Strahlung: 0.71069 Å, Graphitmonochromator). Die Zellparameter wurden anhand von 25 möglichst weit im reziproken Raum verteilten Reflexen bestimmt; $10° \leq 2\theta \leq 32°$. Die wichtigsten Parameter des Einkristalls, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung sind in Tab. 1 zusammengestellt. An den Intensitäten des Rohdatensatzes wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt [31]. Das Strukturmodell wurde durch den Einsatz Direkter Methoden (SHELXS-86 [32]) in Kombination mit der Berechnung von Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL-93 [33]) ermittelt. Kleinste Fehlerquadrat Verfeinerungen wurden unter Minimierung der Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0962 \cdot P)^2]$ und $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome in idealisierten Positionen (C–H = 0.96 Å) mit festgelegten isotropen Auslenkungsparametern $U_{iso} = 0.08$ Å^2 berechnet. Als Atomstreufaktoren wurden Literaturwerte verwendet [34]. Anschließend wurde der Datensatz einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS [35], min.: 0.811, max.: 1.555, average: 1.065) unterzogen. Zur Berechnung der geometrischen Strukturaspekte wurde das Programm PLATON [36] benutzt. Die kristallographischen Daten wurden als „supplementary publication No. CCDC 200676“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

[1] G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. **74**, 6146 (1952).
[2] M. I. Bruce, in E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, (Herausg.): Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 7, S. 603, Pergamon – Elsevier, Oxford (1995).
[3] E. O. Fischer, G. Grubert, Chem. Ber. **92**, 2302 (1959).
[4] T. D. Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, Organometallics **3**, 274 (1984).
[5] U. Koelle, A. Salzer, J. Organomet. Chem. **243**, C 27 (1983).
[6] D. C. Liles, A. Shaver, E. Singleton, M. B. Wiege, J. Organomet. Chem. **288**, C 33 (1985).
[7] M. O. Albers, D. C. Liles, D. J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, M. B. Wiege, J. C. A. Boyens, D. C. Levendis, Organometallics **5**, 2321 (1986).
[8] J. S. Overbby, J. M. Farrar, T. P. Hanusa, Acta Crystallogr. C**53**, 1605 (1997).
[9] R. J. Hobbler, J. V. Adams, M. A. Hutton, T. W. Francisco, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, M. P. Castellani, J. Organomet. Chem. **412**, 157 (1991).
[10] H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckerman, M. J. Heeg, Chem. Ber. **119**, 2656 (1986).
[11] H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pickardt, Angew. Chem. **106**, 1827 (1994); Angew. Chem., Int. Ed. **33**, 1731 (1994).
[12] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, Angew. Chem. **99**, 788 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. **26**, 789 (1987).
[13] H. Schumann, A. Lentz, Z. Naturforsch. **52b**, 45 (1997).
[14] H. Schumann, S. Stenz, Z. Naturforsch. **56b**, 1293 (2001).
[15] H. Schumann, S. Stenz, F. Girgsdies, S. H. Mühle, Z. Naturforsch. **57b**, 1017 (2002).
[16] R. Riemschneider, R. Nehring, Monatsh. Chem. **90**, 568 (1959).
[17] R. P. Hughes, A. S. Kowalski, J. R. Lomprey, A. L. Rheingold, Organometallics **13**, 2691 (1994).
[18] D. Feitler, G. M. Whitesides, Inorg. Chem. **15**, 466 (1976).
[19] D. M. Bensley Jr., E. A. Mintz, J. Organomet. Chem. **353**, 93 (1988).
[20] H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Winterfeld, S. Mühle, G. A. Molander, J. Organomet. Chem. **559**, 181 (1998).
[21] H. Schumann, K. Zietzke, F. Erbstein, R. Weimann, J. Organomet. Chem. **520**, 265 (1996).
[22] B. Fischer, P. Wijkens, J. Boersma, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, P. H. M. Budzelaar, J. Organomet. Chem. **376**, 223 (1989).
[23] E. W. Abel, N. J. Long, K. G. Orrell, A. G. Osborn, V. Sik, J. Organomet. Chem. **403**, 195 (1991).
[24] a) Luhua Lai, Zhenying Zhang, Meicheng Shao, Chem. Res. Chin. Univ. **8**, 258 (1992); b) Luhua Lai, Zeying Zhang, Meicheg Shao, Sci. China, Ser. B **36**, 1167 (1993).
[25] P. Comba, T. Gyr, Eur. J. Inorg. Chem. 1787 (1999).
[26] P. Seiler, J. D. Dunitz, Acta Crystallogr. B**36**, 2946 (1980).
[27] J. S. Overby, J. M. Farrar, T. P. Hanusa, Acta Crystallogr. C**53**, 1605 (1997).

[28] L. Zsolnai, H. Pritzkow, ZORTEP, ORTEP-Program for PC, Universität Heidelberg (1994).
[29] L. Drake, J. Adams, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1326 (1939).
[30] Enraf-Nonius, CAD-4, Operations Manual, Enraf-Nonius Delft, Niederlande (1988).
[31] R. Fröhlich, XCAD4, Program for data reduction, Universität Münster (1994).
[32] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (1986).
[33] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (1993).
[34] a) D. T. Cromer, J. B. Mann, Acta Crystallogr. A**24**, 321 (1968); b) D. T. Cromer, D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970); c) R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1965).
[35] D. Walker, D. Stewart, Acta Crystallogr. A**39**, 159 (1983).
[36] A. L. Spek, Acta Crystallogr. A**46**, C-34 (1990).