



DISSERTATION

SYNTHESE UND REAKTIONEN NEUER RUTHENIUM- UND RHODIUMKOMPLEXE MIT STICKSTOFF- UND PHOSPHOR-DONORLIGANDEN

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften

unter der Leitung von

Prof. Dr. Karl Kirchner
Institut für Angewandte Synthesechemie 163/AC

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

von

DI Christina Maria Standfest-Hauser

Matr. Nr.: 9125506

Liebhartsgasse 4/5, 1160 Wien

Wien, am 27. Oktober 2003

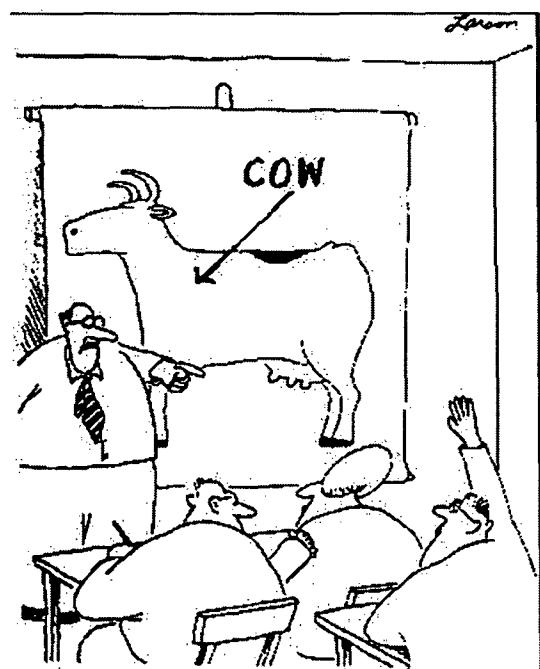
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'K. - G. H.' or 'Christina Maria Standfest-Hauser'.

Kurzfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurden die Ruthenium-Halbsandwichkomplexe $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{L})]^+$ mit $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, PR_3 , SbR_3 , CO und $[\text{RuTp}(\text{COD})\text{Cl}]$ mit verschiedenen Stickstoff-Donorliganden umgesetzt. Die jeweiligen labilen Liganden der Ausgangsstoffe, Acetonitril und 1,5-Cyclooctadien, können dabei zwei bzw. drei Koordinationsstellen am Metall zur Verfügung stellen.

Als Liganden wurden 2-Aminopyridin und daraus leicht zugängliche Derivate wie Imine und Aminale eingesetzt. 2-Aminopyridin zeigte verschiedenste Möglichkeiten der Koordination. Es kann als Brückenligand fungieren, über das freie Elektronenpaar des Pyridinstickstoffs κ^1 an das Metallzentrum binden oder im Fall von 2-*N,N*-Dimethylaminopyridin über das π -Elektronensystem eine η^6 -Koordination ausbilden. Durch eine Folgereaktion der κ^1 -aminopyridinsubstituierten Komplexe mit Alkinen konnten sauber und in guten Ausbeuten die entsprechenden Carbenkomplexe erhalten werden. Die aus 2-Aminopyridin durch Reaktion mit Aldehyden rasch und einfach zugänglichen Imine vom Typ py-N=CHR und die Aminale vom Typ py-NHCH(Et)NH-py sollten ebenfalls als Liganden getestet werden. Ist der Coligand L am Ausgangskomplex klein (CH_3CN , PMe_3 , SbPh_3), so führt die Reaktion direkt zu cyclischen Aminocarbenen. Bei sterisch anspruchsvollen Coliganden (PPh_3 , P^iPr_3) bzw. bei starken π -Akzeptoren (CO) wurden die $\kappa^2\text{N,N}'$ -Imin-koordinierten Produkte erhalten. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen wurde versucht, einen Reaktionsmechanismus vorzuschlagen.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit sollten Ruthenium- und Rhodiumverbindungen, deren Aktivität bei homogenen Katalysen bereits bekannt ist, durch Modifizierung der Liganden auf feste Träger adsorbiert werden. Dies bietet den entscheidenden Vorteil, dass die Katalysatoren von Produkt und Substrat auf einfacherem Weg getrennt werden können, um nach Rückgewinnung und eventuell erneuter Aktivierung weitere Reaktionszyklen zu durchlaufen. Als bifunktioneller Ligand wurde wegen der einfachen Synthese und der guten Koordinationseigenschaften sowohl an das Metallzentrum als auch an die Oberfläche das Phosphin $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ gewählt. Nach der Immobilisierung der Ruthenium und Rhodiumkomplexe wurden diese umfassend charakterisiert (IR und Festkörper NMR Spektroskopie) und für ausgewählte Katalysen wie die Redoxisomerisierung von Allylalkoholen und die Hydroformylierung und Hydrierung von Olefinen eingesetzt. Es wurde ein Vergleich der homogenen mit der heterogenen Reaktionsführung in Bezug auf Reaktionsumsätze und Produktverhältnisse vorgenommen.



"Yes. . I believe there's a question in the back."

Dank an...

...Prof. Karl Kirchner für seine zahlreichen Ideen, deren Umsetzung viel Spaß gemacht hat und aus denen diese Arbeit entstanden ist, für die offensive Betreuung, die entgegengebrachte Unterstützung und das immer positive Feedback. Außerdem für das Aufpeppen der praktisch erhaltenen Ergebnisse durch seine parallel durchgeführten DFT Berechnungen.

...Prof. Roland Schmid für das entgegengebrachte Vertrauen und viele wertvolle Gespräche.

...Prof. Kurt Mereiter für Rat und Tat, vor allem bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

...DI Thomas Lummerstorfer, Prof. Helmuth Hoffmann und die Gruppe von Prof. Anna Trzeciak und Prof. Józej Ziolkowski in Wrocław für die gute Zusammenarbeit bei der Oberflächenchemie.

...Dr. Michael Puchberger für die Hilfe bei allen kleinen und oft größeren NMR Messproblemen und für viele gemeinsame Frühstücks- und Nachmittagskaffeepausen.

...meine Mädels Dr. Eva Rüba, DI Eva Becker und DI Sonja Pavlik für eine Weltklasse-Zeit im 5. Stock.

...die Buben DI Georg Dazinger, Wolfgang Lackner und David Benito Garagorri für die Versorgung mit Süßigkeiten und Gesprächsstoff.

...meine Mutter für die liebevolle Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit.

...Thomas Hauser dafür, dass er immer für mich da ist.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

1	Einleitung und Problemstellung	4
2	Metallkatalysierte Bildung von C-C-Bindungen	6
2.1	Homogene Katalyse	6
2.2	Heterogene Katalyse	8

Spezieller Teil

1	Ruthenium-Aminocarbenkomplexe aus Iminen und Aminalen	11
1.1	Ausgangsverbindungen	11
1.1.1	Ruthenium-Cp-Precursor	11
1.1.2	Ruthenium-Tp-Precursor	12
1.2	Syntheserouten zu Carbenkomplexen	12
1.2.1	Allgemeine Darstellung von Carbenen	13
1.2.2	Carbenkomplexe aus Olefinen	15
1.3	Carbenkomplexe aus Iminen und Aminalen	16
1.3.1	Theoretische Betrachtung	16
1.3.2	Cyclische Aminocarbene aus Iminen	18
1.3.2.1	Ruthenium-Cp-Aminocarbene aus Iminen	18
1.3.2.2	Ruthenium-Tp-Aminocarbene	26
1.3.2.3	Einfluß der Ringgröße	28
1.3.2.4	Reaktionsmechanismus	29
1.3.3	Cyclische Aminocarbene aus Aminalen	34
1.4	Zusammenfassung	36

2	2-Aminopyridin als Ligand	37
2.1	Ausgangsverbindungen	37
2.2	Koordinationsmöglichkeiten von 2-Aminopyridin	37
2.2.1	Allgemeines	37
2.2.2	Koordination an RuCp-Fragmente	38
2.2.2.1	κ^1 – Koordination	38
2.2.2.2	Reaktion mit Alkinen	40
2.2.2.3	η^6 – Koordination	41
2.2.2.4	Bildung von $[\text{RuCp}(\mu^3\text{-dapy})]_2^{2+}$	45
2.2.2.5	Bildung von weiteren Dimeren mit Stickstoffdonoren	46
2.2.3	Koordination an RuTp-Fragmente	51
2.2.3.1	Bildung von $[\text{RuTp}(\mu\text{-apy})\text{Cl}]_2$	51
2.2.3.2	Reaktion mit CO	53
2.2.3.3	Reaktion mit Alkinen	54
2.2.4	Koordination an $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	56
2.3	Zusammenfassung	58
3	Immobilisierung, Charakterisierung und katalytische Aktivität von Ruthenium- und Rhodiumkomplexen auf Silika	59
3.1	Allgemeines	59
3.2	Immobilisierte Ruthenium-Komplexe	60
3.2.1	Herstellung des beladenen Silikas	61
3.2.1.1	Synthese von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P-Si})]^+$ und $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{P-Si})_2]^+$	61
3.2.1.2	Immobilisierung der Rutheniumkomplexe	61
3.2.1.3	Charakterisierung mit FT-IR und ^{31}P -CP MAS NMR	63
3.2.1.4	Bestimmung der Oberflächenbedeckung	65
3.2.2	Redoxisomerisierung von Allylalkohol	68
3.3	Immobilisierte Rhodium-Komplexe	70
3.3.1	Synthese und Immobilisierung	71
3.3.1.1	Synthese von $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{P-Si})]$ und $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{P-Si})_2]$	71
3.3.1.2	Immobilisierung der Rhodiumkomplexe	71
3.3.1.3	Charakterisierung mit FT-IR und ^{31}P -CP MAS NMR	72
3.3.2	Hydroformylierung von 1-Hexen	74
3.3.2.1	$[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{P-Si})]$ als Katalysator	74
3.3.2.2	$[\text{Rh}(\text{acac})(\text{P-Si})_2]$ als Katalysator	76
3.3.3	Hydrierung von Benzol und Toluol	76
3.4	Zusammenfassung	77

Experimenteller Teil

1	Komplexe aus Iminen	80
2	Komplexe aus Aminalen	92
3	Komplexe mit 2-Aminopyridin und Derivaten	96
4	Komplexe zur Immobilisierung	113
5	DFT-Rechnungen und Strukturbestimmung	119

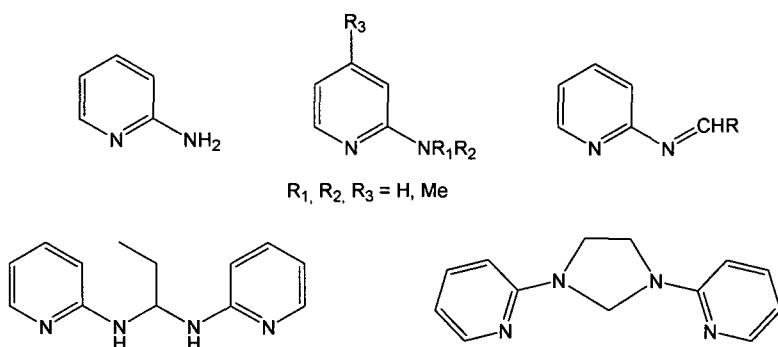
Literaturverzeichnis

Anhang

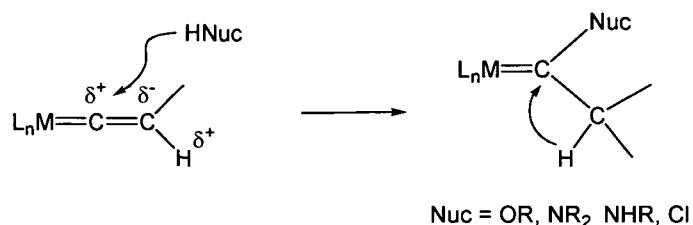
Allgemeiner Teil

1 Einleitung und Problemstellung

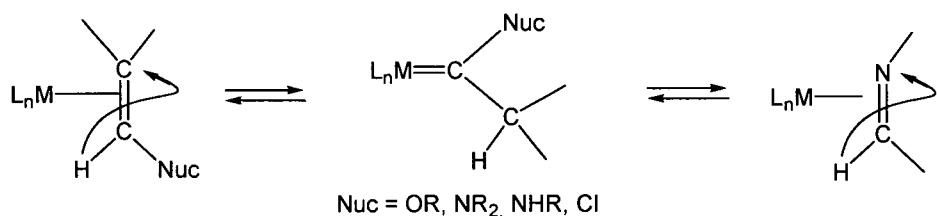
Koordinativ ungesättigte bzw. substitutionslabile Übergangsmetallverbindungen sind oft potentielle Katalysatoren in der organischen und metallorganischen Chemie. Es hat sich gezeigt, dass Komplexe mit zwei oder mehreren freien Koordinationsstellen in der Lage sind, katalytisch C-C-Bindungen zu knüpfen. Als Prekatalysatoren für eine Vielzahl von stöchiometrischen und katalytischen Transformationen organischer Moleküle werden oft Ruthenium-Halbsandwichkomplexe wie $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{L})]^+$ und $[\text{RuTp}(\text{COD})\text{Cl}]$ verwendet, die durch die jeweiligen labilen Liganden Acetonitril bzw. 1,5-Cyclooctadien zwei bzw. drei Koordinationsstellen zur Verfügung stellen können. Als Liganden sollten in dieser Arbeit 2-Aminopyridin und daraus einfach zugängliche Derivate wie Imine und Aminale eingesetzt werden.



2-Aminopyridin kann über einen oder zwei Stickstoffatome koordinieren, aber durch dessen Hemilabilität sind auch Folgereaktionen möglich. So sollte versucht werden, 2-Aminopyridin als Nukleophil mit Vinylidenkomplexen umzusetzen, um so Carbenkomplexe als Endprodukte zu erhalten. Vinylidene sind aus terminalen Alkinen zugänglich,¹ besonders dann, wenn der Komplex eine freie Koordinationsstelle oder zumindest einen labilen² oder hemilabilen³ Liganden besitzt. Carbenkomplexe spielen in stöchiometrischen Reaktionen (Tebbe Reaktion, Dötz Reaktion), aber auch in katalytischen Reaktionen (Olefinmetathese, Ringöffnende Metathesepolymerisation) eine wesentliche Rolle. Es ist daher von großem Interesse, immer neue, noch reaktivere Carbenkomplexe zu entwickeln oder die bereits bekannten Synthesemethoden zu vereinfachen.



Die aus 2-Aminopyridin durch Reaktion mit Aldehyden rasch und einfach zugänglichen Imine vom Typ py-N=CHR sollten ebenfalls als Liganden getestet werden. Diese können prinzipiell über den Stickstoff oder das π -Elektronensystem der N=C-Doppelbindung koordinieren. Von Olefinen mit Nuc = OR, NR₂,... ist bekannt, dass diese mit geeigneten Übergangsmetallausgangskomplexen direkt zu heteroatomstabilisierten Carbenkomplexen reagieren können.⁴



Die Umsetzung ist durch die elektronenziehende funktionelle Gruppe am Olefin thermodynamisch so begünstigt, dass die Vinylzwischenstufe sofort durch eine formale 1,2 H-Wanderung zum Endprodukt Carben reagiert. Die Idee, dass die analoge Reaktion auch mit Iminen möglich sein sollte, wurde durch erste DFT-Rechnungen an Modellsystemen bestätigt und sollte nun durch die entsprechenden Experimente praktisch untersucht werden.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit sollten Ruthenium- und Rhodiumverbindungen, deren Aktivität bei homogenen Katalysen bereits bekannt ist, durch Modifizierung der Liganden auf feste Träger adsorbiert werden. Dies bietet den entscheidenden Vorteil, dass die Katalysatoren von Produkt und Substrat auf einfacherem Weg getrennt werden können, um nach Rückgewinnung und eventuell erneuter Aktivierung weitere Reaktionszyklen zu durchlaufen. Als bifunktioneller Ligand wurde wegen der einfachen Synthese und der guten Koordinationseigenschaften sowohl an das Metallzentrum als auch an die Oberfläche das Phosphin Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃ gewählt. Nach der Immobilisierung der Ruthenium und Rhodiumkomplexe sollten diese umfassend charakterisiert (IR und Festkörper NMR Spektroskopie) und für ausgewählte Katalysen wie die Redoxisomerisierung von Allylalkoholen und die Hydroformylierung und Hydrierung von Olefinen eingesetzt werden. Besonders interessant ist dann der Vergleich der homogenen mit der heterogenen Reaktionsführung in Bezug auf Reaktionsumsätze und Produktverhältnisse.

2 Metallkatalysierte Bildung von C-C-Bindungen

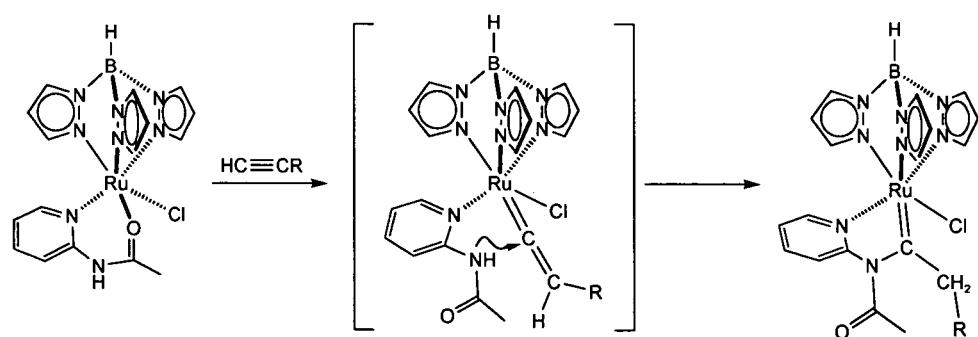
Die Bildung von C-C-Bindungen ist einer der wichtigsten Aspekte in der organischen Synthesechemie. Vor allem wenn es gelingt, dass diese Reaktion atomökonomisch und ohne die Bildung von Nebenprodukten stattfindet, ist das ein großer Fortschritt. Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen sind in dieser Hinsicht besonders vielversprechend. Metallverbindungen, die in verschiedenen Oxidationsstufen stabil sind, können als Katalysatoren fungieren, da sie leicht über oxidative Additions- bzw. reduktive Eliminierungsschritte reaktive Intermediate bilden können. Ruthenium- und Rhodiumkomplexe werden in diesem Zusammenhang besonders häufig für verschiedenste homogene und heterogene Katalysen herangezogen.

2.1 Homogene Katalyse

Vinylidenekomplexe als Katalysatoren

Vinylidenekomplexe sind in vielen katalytisch verlaufenden Reaktionen wie [2+2] Cycloadditionen, Dimerisierungen von Alkinen und radikalischen Cycloaromatisierungen Schlüsselintermediate. Sie besitzen mehrere reaktive Zentren, die bei katalytischen Reaktionen eine wichtige Rolle spielen, wie das elektrophile α -Kohlenstoffatom, das mit Nukleophilen (z. B. primären und sekundären Iminen und Alkoholen) reagiert und dadurch reaktive Carbenverbindungen bzw. Alkenylverbindungen bilden kann. Zusätzlich kann die M=C-Doppelbindung direkt mit C-C Doppel- und Dreifachbindungen reagieren und so selbst zum Initiator für Polymerisationen nach dem Metathesemechanismus werden.

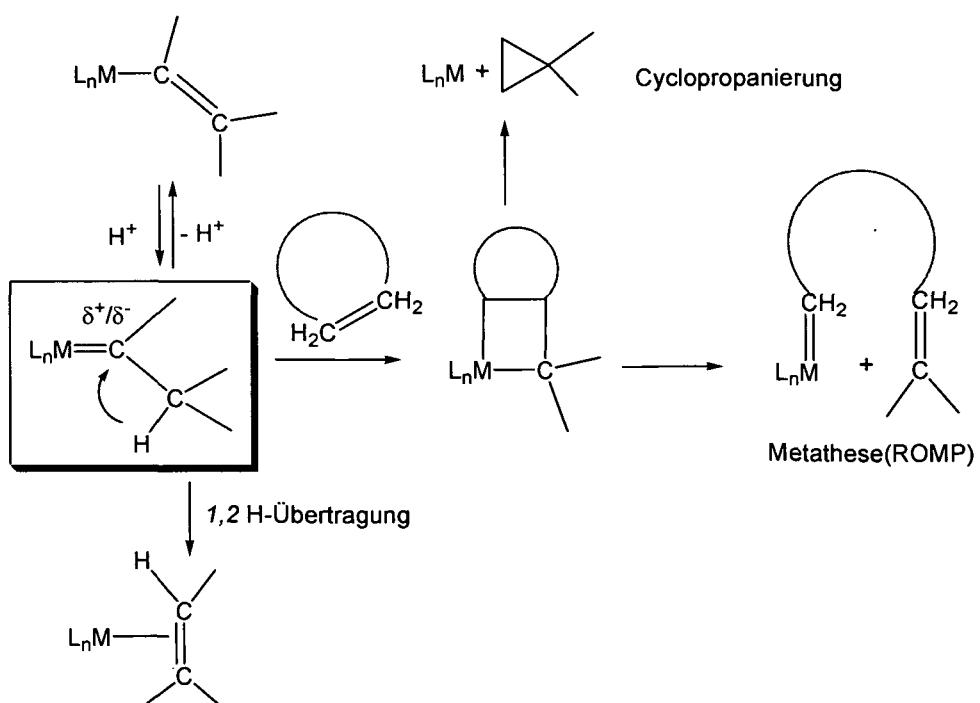
Vinylideneverbindungen sind, wie schon erwähnt, durch Reaktion von Alkinen mit geeigneten Übergangsmetallprecursoren via 1,2-H Shift leicht zugänglich. Alternativ kann die Bildung auch zuerst über die oxidative Addition des Alkins über einen Hydrid-Alkinylkomplex und anschließenden 1,3 H-Shift verlaufen. Sterisch anspruchsvolle Coliganden wie Trispyrazolylborat (Tp) erleichtern dabei die Bildung von Vinylidenen und deren Folgereaktionen.



Die Umsetzung zu Carbenkomplexen mit Nukleophilen erfolgt besonders leicht, wenn diese intramolekular verläuft. In unserer Arbeitsgruppe wurde gezeigt, dass der Umsatz von $[\text{RuTp}(\text{aapy})\text{Cl}]$ (aapy = 2-Acetamidopyridin) mit terminalen Alkinen sehr begünstigt ist und direkt zu Carbenkomplexen führt.⁵ Diese Carbensynthese sollte also auch mit dem in dieser Arbeit untersuchten 2-Aminopyridin als Bidentatligand analog ablaufen.

Carbenkomplexe als Katalysatoren

Fischer-Carbenverbindungen sind über verschiedene Synthesewege zugänglich (Abschnitt 1.2) und werden häufig als Katalysatoren für Metathesereaktionen eingesetzt. So können durch [2+2] Cycloaddition über einen cyclischen Übergangszustand aus Olefinen ein Alkylden und ein neues Olefin entstehen. Bei Cyclisierungsreaktionen wie der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) werden cyclische Olefine durch lebende Polymerisation unter Ringöffnung verknüpft. Der bekannteste Komplex, der solche Reaktionen vermittelt, ist der so genannte „Grubbs-Katalysator“, eine Rutheniumverbindung des Typs $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2(=\text{CHR})]$.⁶ Der Komplex katalysiert z.B. die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von Norbornenderivaten.⁷ Eine weitere katalytisch verlaufende Reaktion mit Carbenen ist die Cyclopropanierung, bei der das gebildete Metallacyclopentan durch reduktive Eliminierung ein Cyclopropanerivat freisetzt.



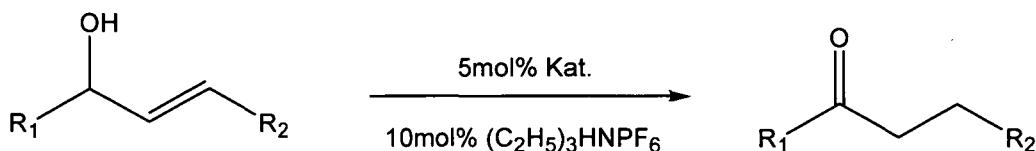
2.2 Heterogene Katalyse

Bei der Anwendung und Optimierung katalytischer Systeme spielt die Abtrennung des Katalysators vom Substrat und den Produkten eine wesentliche Rolle. Zudem ist es wünschenswert, die oft sehr teuren Übergangsmetallkatalysatoren mit einfachen Verfahren zu recyclieren, um sie möglichst ohne Verlust an Aktivität wieder einsetzen zu können. Aus diesen Gründen besteht ein steigendes Interesse an immobilisierten, aktiven Verbindungen, die die Vorteile aus homogener und heterogener Katalyse vereinen. Als Trägermaterial ist oberflächenmodifiziertes Silika von Interesse, da dessen hohe spezifische Oberfläche, große chemische Beständigkeit und niedriger Preis viele Voraussetzungen für ein auch im großtechnischen Maßstab verwendetes Produkt vereint.

Die Redoxisomerisierung von Allylalkoholen und die Hydroformylierung von Olefinen als Beispiele für Katalysen sind hier näher beschrieben. Für beide Systeme sind bereits sehr aktive, homogene Katalysatoren bekannt. Diese wurden durch Einsatz geeigneter Liganden für die Immobilisierung und den Einsatz in der heterogenen Katalyse modifiziert.

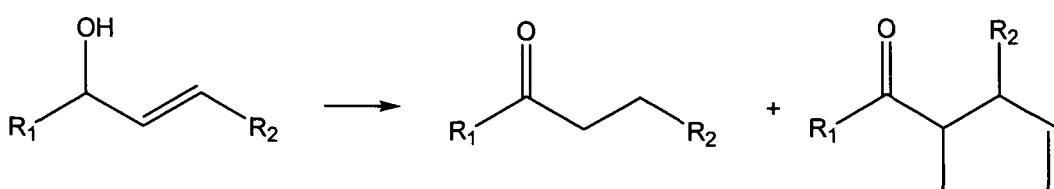
Redoxisomerisierung von Allylalkohol

Die Redoxisomerisierung von Allylalkoholen mit Rutheniumverbindungen ist bereits seit einiger Zeit bekannt.⁸ Als Katalysator wurde $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHPF}_6$ als Cokatalysator verwendet.



Der ebenfalls eingesetzte Indenyl-Komplex $\text{RuInd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ zeichnet sich durch eine höhere und selektivere Aktivität aus, da dieser durch Übergang des Indenyl-Coligand von einer η^5 - in eine η^3 -Koordination eine zusätzliche Koordinationsstelle schaffen kann.

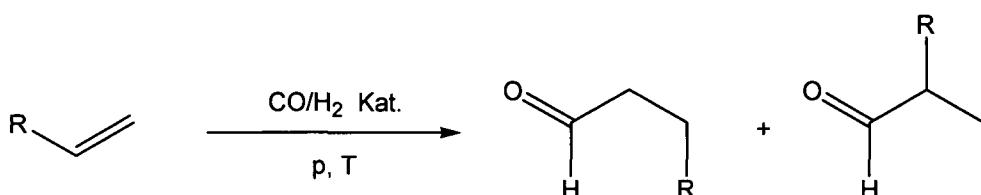
In unserer Arbeitsgruppe wurden für die Reaktion die Ausgangskomplexe $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ und $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PR}_3)]\text{PF}_6$ mit drei bzw. zwei potentiell freien Koordinationsstellen eingesetzt. Diese zeigten sich hochreaktiv bei der Umsetzung von Allylalkohol, es entsteht jedoch auch ein Kupplungsprodukt, man erhält Produktgemische.⁹



Durch Immobilisierung des modifizierten Rutheniumkomplexes könnte die Katalyse auf mehrere Zyklen ausgedehnt werden. Vielleicht kann auch die Entstehung des Nebenprodukts dadurch zurückgedrängt werden, dass der Angriff eines zweiten Substratmoleküls am Metallzentrum sterisch gehindert ist. Der dafür erforderliche Platzbedarf ist durch die Adsorption des Katalysators an die Silikaoberfläche vielleicht nicht gegeben.

Hydroformylierung

Bei der Hydroformylierung werden aus Olefinen, Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren Aldehyde hergestellt. Die Koordination des Olefins an den Katalysator kann prinzipiell über jedes der beiden an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome erfolgen, sodass aus 1-Olefinen meist eine Mischung aus linearen und verzweigten Produkten erhalten wird. Auch die Nebenreaktion der Isomerisierung des Ausgangssubstrats kann auftreten. Der Mechanismus der Reaktion ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt.



Seit ihrer Entdeckung 1938 durch Otto Roelen hat sich die Hydroformylierung zu einer der wichtigsten Anwendungen der homogenen Katalyse in der Großchemie entwickelt. Die industriell hergestellten Aldehyde werden vor allem zu Alkoholen, Carbonsäuren, ... weiterverarbeitet. Eines der Hauptprobleme bei der Hydroformylierung und bei homogenen Katalysen allgemein stellt auch hier die Abtrennung des eingesetzten Katalysators dar. Meist erfolgt dies durch destillative Abtrennung der Reaktionsprodukte, was jedoch nur bei niedrigen Temperaturen oder thermostabilen Katalysatoren möglich ist. Das unter dem Namen Ruhr-Chemie/Rhone-Poulenc durchgeführte Zweiphasenverfahren zur großtechnischen Darstellung von Aldehyden beinhaltet ein anderes, einfaches und sehr effizientes Recyclingkonzept. Durch die Modifizierung des eingesetzten Phosphinliganden erhält der Katalysator eine gute Wasserlöslichkeit, während er in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist. Auf diese Weise wird der Katalysator in der wässrigen Phase immobilisiert, und die entstehenden Produkte können durch Phasenseparation an Stelle der Destillation abgetrennt werden.¹⁰ Ein Problem stellen jedoch die niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten dar, die durch die Zweiphasenkatalyse gegeben sind. Dieses kann nur durch den Zusatz von grenzflächenaktiven Substanzen oder amphiphilen Liganden, die aber oftmals nur mit großem Aufwand hergestellt werden können, umgangen werden.

Eine Alternative zu dieser Methode stellt die Immobilisierung des Übergangsmetallkomplexes auf einen festen Träger dar. Der Vorteil ist dadurch gegeben, dass kein Zweiphasengemisch vorliegt, und somit der immobilisierte Katalysator direkt mit dem Substrat in Kontakt kommt. Auch die Rückgewinnung des Katalysators ist mit einfachen Flüssig-Fest-Trennmethoden möglich.

Die für die Hydroformylierung getesteten Übergangsmetalle sind vielfältig. Der erste aktive Katalysator war ein Kobaltkomplex.¹¹ Aber auch Verbindungen mit Eisen¹², Ruthenium¹³, Iridium¹⁴ und vielen weiteren Metallen sind bekannt. Das am häufigsten für die Hydroformylierung, auch industriell verwendete Metall ist Rhodium. Dieses ist im Gegensatz zu Kobalt zwar um ein Vielfaches teurer, aber auch um etwa 1000 Mal aktiver und selektiver, was die unerwünschte Nebenreaktion der Hydrierung der Substratolefine zu Alkanen betrifft. Auch im Ruhr-Chemie/Rhone-Poulenc-Verfahren wird ein Rhodium-Katalysator ($\text{Rh(OAc)}_3/\text{Tris(m-sulfonatophenyl)phosphin Trinatriumsalz}$) eingesetzt. Als Liganden werden sehr häufig Phosphine verwendet, die den Komplexen unter anderem eine gute thermische Stabilität verleihen.

Über bifunktionelle Phosphine auf SiO_2 -Pulver adsorbierte Rhodiumkomplexe sind zwar schon länger bekannt¹⁵, aber erst in jüngster Zeit wurden auch erfolgreiche Hydroformylierungs- und Hydrierungskatalysen mit derartigen Verbindungen durchgeführt.¹⁶

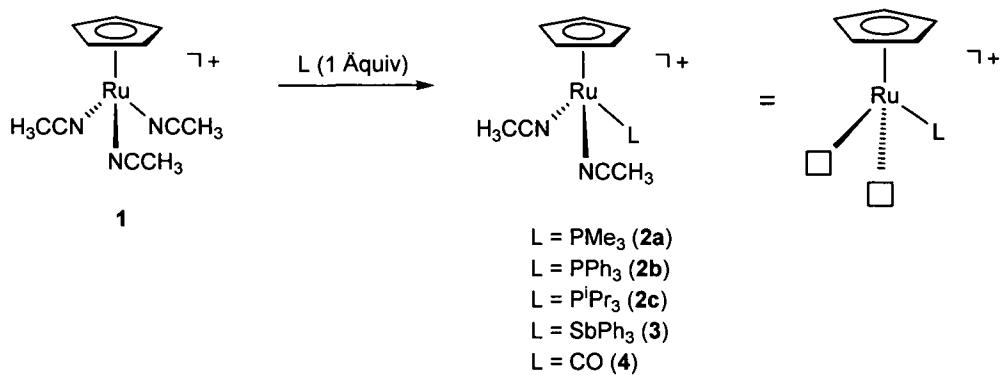
Spezieller Teil

1 Ruthenium-Aminocarbenkomplexe aus Iminen und Aminalen

1.1 Ausgangsverbindungen

1.1.1 Ruthenium-Cp-Precursor

Der Halbsandwich-Cyclopentadienyl-Komplex $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (**1**) ist in der Literatur als Katalysator und als geeignete Ausgangsverbindung zur Darstellung zahlreicher Folgekomplexe bekannt, da alle drei Acetonitrilliganden schrittweise unter moderaten Bedingungen substituiert werden können.¹⁷ Zur Herstellung der Monodentatkomplexe wird **1** in CH_2Cl_2 gelöst und mit den entsprechenden Liganden umgesetzt. Die Reaktion erfolgt vollständig innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur.



Die Verbindungen des Typs $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{L})]\text{PF}_6$ entsprechen pseudo-14e-Komplexen, wobei die Labilität der beiden verbleibenden Acetonitrilliganden stark durch die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden L beeinflusst wird. Dabei tauscht das CH_3CN des Ausgangsstoffs **1** am schnellsten aus ($k_{\text{ex}} = 5.6 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 25^\circ\text{C}$), während durch den Carbonylliganden von **4** die Austauschrate um den Faktor 10^4 verlangsamt wird.¹⁸ Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass durch die starke π -Rückbindung des CO die Elektronendichte am Metall verringert wird. Das bewirkt, dass die Bindung zu den verbleibenden Acetonitrilliganden verstärkt wird.

Bei den verschiedenen Phosphinliganden PR_3 kommt es durch deren verschieden starke Nukleophilie und sterische Beanspruchung der Reste R zu unterschiedlichen Austauschgeschwindigkeiten. Die Nukleophilie, die durch die einzelnen pK_a -Werte des korrespondierenden HPR_3^+ charakterisiert werden kann,¹⁹ hängt von den σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften des Phosphins ab und nimmt

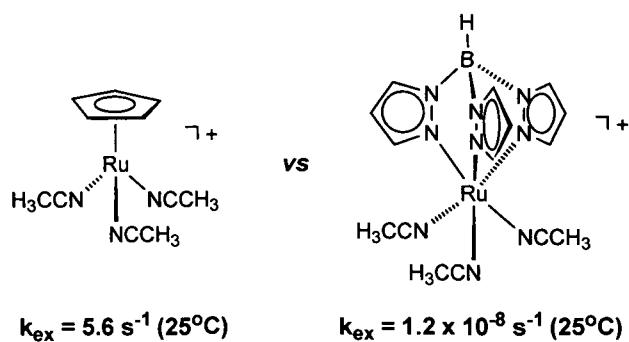
von PPh_3 über PMe_3 zu P^iPr_3 zu. Die Auswirkung der sterischen Beanspruchung der Reste R am Phosphoratom kann durch die Größe des Kegelwinkels nach Tolman beschrieben werden.²⁰ Der Kegelwinkel ergibt sich aus dem Öffnungswinkel, dessen Spitze das Metallzentrum ist und dessen Umkreis durch die Phosphinliganden definiert wird. Demgemäß wird dieser mit der Größe der Reste von PMe_3 (118°) nach PPh_3 (145°) zu P^iPr_3 ($\sim 170^\circ$) größer. Der Einfluß auf die Austauschgeschwindigkeiten des CH_3CN an den Komplexen **2a-c** scheint eher sterischer Natur zu sein, da sie für **2c** am ähnlichsten zu **1** ist. Verbindung **3** mit SbPh_3 als Coligand zeichnet sich im Vergleich zu PPh_3 durch einen größeren Bindungsabstand zwischen Ru und E (E = P, Sb) aus, d.h. der Kegelwinkel und damit die sterische Beanspruchung wird kleiner.²¹

Alle Verbindungen sind literaturbekannt und mittels ^1H , ^{13}C { ^1H }, ^{31}P { ^1H } NMR und IR Spektroskopie charakterisiert. Sie sind durchgehend gelblich gefärbt, als Feststoff relativ luftstabil und in allen gängigen polaren Lösungsmitteln löslich.

1.1.2 Ruthenium-Tp-Precursor

Das Trispyrazolylborat-Anion (Tp) ist als Ligand für Übergangsmetallkomplexe seit 1966 bekannt.²² Dieser ist isoelektronisch zu Cp (6 Elektronen), lässt aber im Gegensatz zu Cp wegen des viel größeren berechneten Öffnungswinkels (Tp: 180° ; Cp: 100°) und die unterschiedliche Symmetrie nur drei weitere Coliganden zu, während bei Halbsandwich-Cp-Komplexen auch siebenfach koordinierte Spezies möglich sind.

Beim direkten Vergleich der Verbindungen $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ und $[\text{RuTp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ fallen besonders die stark unterschiedlichen Austauschraten der Acetonitrilliganden auf, die mit Tp als Coliganden um den Faktor 10^8 Mal langsamer ist als bei Cp.²³

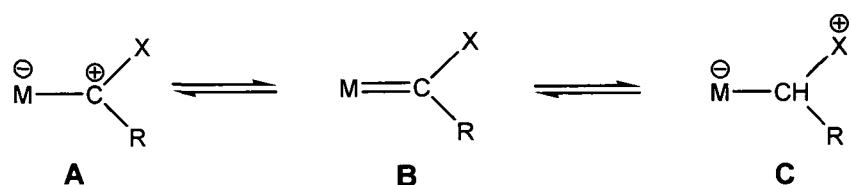


Da die Coliganden am RuTp-Fragment also relativ inert sind, ist eine Substitution nur unter bestimmten Reaktionsbedingungen möglich. So kann der Ligand 1,5-Cyclooctadien (COD) in der Ausgangsverbindung $\text{RuTp}(\text{COD})\text{Cl}$ (**5**)²⁴ nur bei 150°C in siedendem DMF freigesetzt werden, um zwei neue Koordinationsstellen zu schaffen.

1.2 Syntheserouten zu Carbenkomplexen

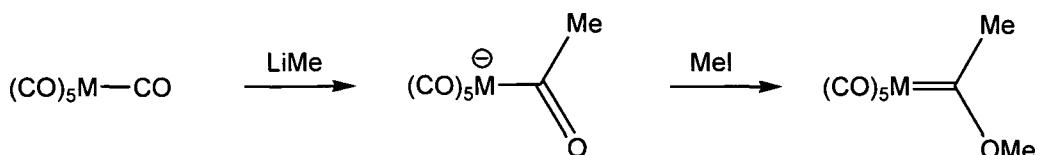
1.2.1 Allgemeine Darstellung von Carbenen

Mit der Synthese des ersten Übergangsmetallkomplexes mit Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung im Jahr 1964 von E. O. Fischer²⁵, wurde diese Substanzklasse vor allem im Hinblick auf die Entwicklung neuer Katalysatoren für die organische Synthese zunehmend interessant. Dabei wird in den Fischer-Carbenen dem Kohlenstoffatom des Carben-Liganden ICR_2 ein eher elektrophiler Charakter zugeordnet, die Metalle sind Stellvertreter der späteren Übergangsmetalle in eher niedrigen Oxidationsstufen (z.B. $\text{Mo}(0)$, $\text{Fe}(0)$, ...). Die meisten dieser Komplexe werden durch π -Donor-Gruppen R (z.B. $-\text{OR}$) am Kohlenstoff stabilisiert. Die Bindung zwischen Metall und ICR_2 -Gruppe kann durch mesomere Grenzformen beschrieben werden.

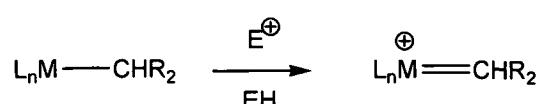


Im Gegensatz dazu sind die Ladungsverhältnisse bei den Schrock-Carbenen²⁶ umgekehrt, sie werden von frühen Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen (z.B. $\text{Ta}(\text{V})$, $\text{W}(\text{VI})$, ...) mit Carbenliganden mit $\text{R} = \text{H}$, Alkyl gebildet.

Der erste Zugang zu einem Fischer-Carben erfolgte über einen Metall-Carbonylkomplex als Ausgangssubstanz durch Angriff eines Lithiumalkyls und Addition eines Elektrophils an die Acyl-Zwischenstufe.

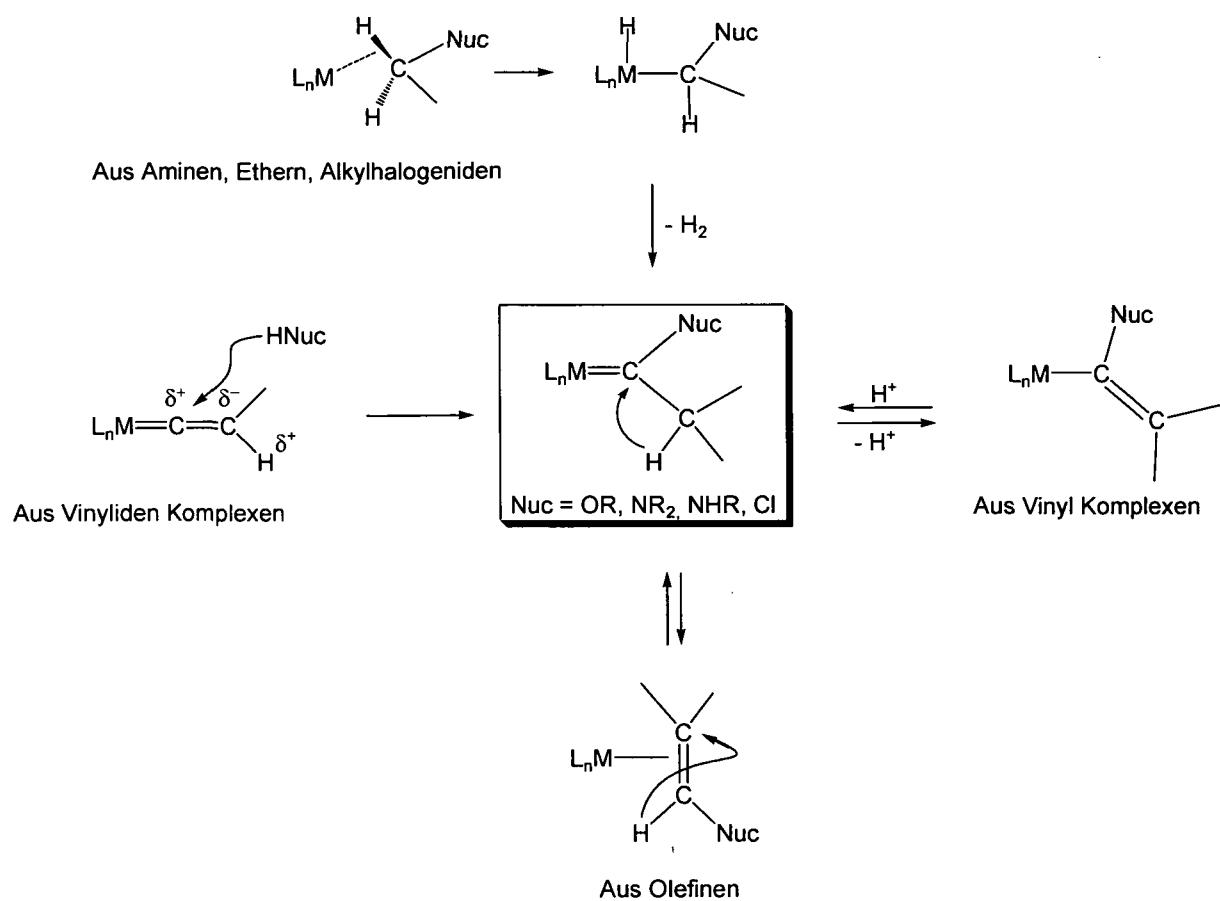


Eine weitere bekannte Schlüsselroute zur einfachen Synthese von Fischer-Carben-Komplexen ist das Abziehen eines H^- von der α -Position eines Alkylliganden.



Auch die Verwendung einer geeigneten Carbenquelle vom Typ X_2CR_2 , meist sind dies Dimere, Halogenide oder Diazoverbindungen kann mit dem geeigneten Precursor direkt zum entsprechenden Carbenkomplex führen. Neben diesen schon seit längerem bekannten Wegen, gibt es aber zahlreiche

neue Syntheserouten, die vor allem durch die Umlagerung der verwendeten Liganden direkt am Metall gekennzeichnet sind.

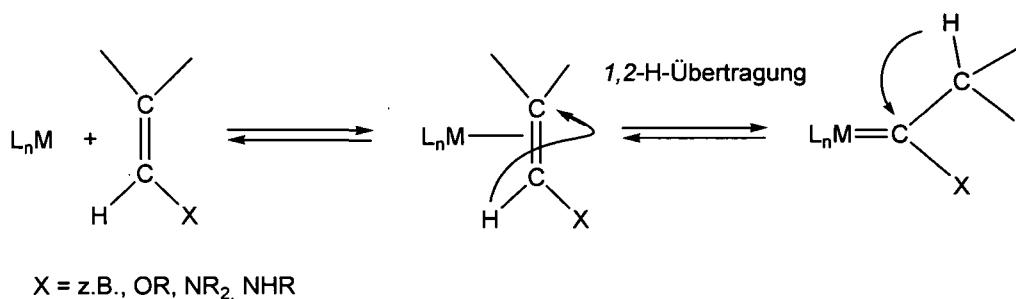


So können z.B. Amine verwendet werden, deren starke π -Donor-Reste NR_2 oder NHR eine Umlagerung am Metallzentrum thermodynamisch erst möglich machen. *Crabtree et al.*²⁷ berichten z.B. von der Reaktion von 2-Dimethylaminopyridin mit $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{OCMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$, bei der durch Aktivierung zweier geminaler CH-Bindungen und Abspalten von Aceton und H_2 bei Raumtemperatur der kationische Carbenkomplex $[\text{H}_2\text{Ir}(=\text{CHN}(\text{Me})\text{py})(\text{PPh}_3)_2]^+$ erhalten wird. In ähnlicher Weise erfolgt die Umlagerung von *N,N*-Dimethylanilin, aber auch verschiedenen Ethern wie z.B. Anisol, Tetrahydrofuran, Ethylphenylether und sogar Diethylether an $[\text{Ir}(\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Ph}})(\eta^4\text{-Isopren})]$ zu heteroatomstabilisierten Carbenen.²⁸

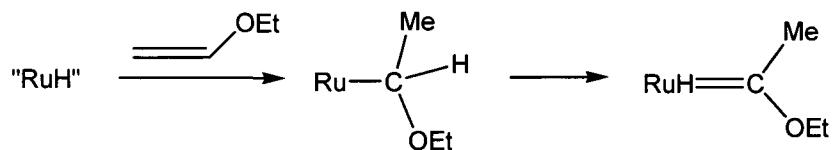
Auch über Vinylidenkomplexe als Zwischenprodukte kann durch den Angriff eines Nukleophils vom Typ HNuc wie z.B. Alkohole, Thiole, sekundäre Amine oder Salzsäure an das elektrophile α -Kohlenstoffatom eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung gebildet werden. Vinylidenkomplexe sind durch Reaktion von geeigneten Precursoren mit terminalen Alkinen leicht zugänglich, besonders dann, wenn der Komplex eine freie Koordinationsstelle aufweist oder zumindest einen labilen oder hemilabilen Liganden besitzt. Im Gegensatz dazu führt die Protonierung des β -Kohlenstoffatoms in Verbindungen mit Vinylliganden zur Carbenbildung. Durch geeignete Basen wie z.B. Amine kommt es hier auch leicht zur entsprechenden Rückreaktion.

1.2.2 Carbenkomplexe aus Olefinen

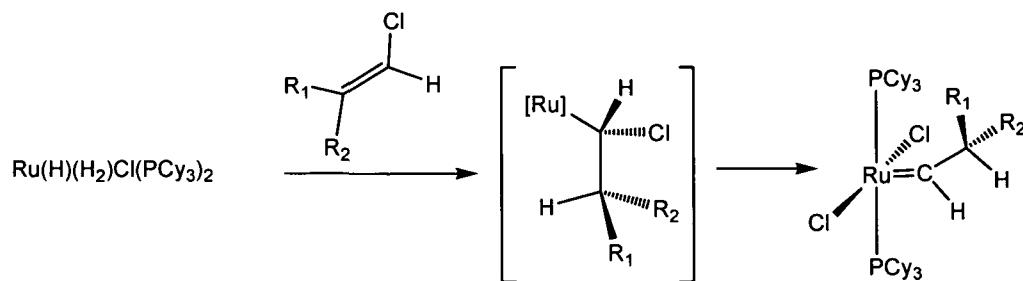
Auch die Umlagerung von Olefinen zu koordinierten Carbenen ist nur möglich, wenn ein Heteroatom X, also eine starke π -Donor-Gruppe vorhanden ist. Bei der Verwendung von nicht-aktivierten Olefinen, also X = H, Alkyl oder Aryl, ist die Reaktion sehr endotherm, und die Carbenkomplexe werden durch eine 1,2-H-Übertragung oftmals in die entsprechenden Olefinkomplexe umgewandelt.²⁹



Die Synthese von Carbenkomplexen mit Vinyletheren und Vinylaminen als aktivierten Olefinen zeigen Caulton *et al.*³⁰ Immer ausgehend von $[\text{RuHClL}_2]_2$, einem chlorgebrückten Dimer mit L = P^iPr_3 , dessen entsprechendes Monomer einer 14-Elektronen-Spezies entspricht. Durch Reaktion mit verschiedenen Vinyletheren und -aminen kommt es zu einer spontanen Koordination und Isomerisierung zu den koordinierten Carbenkomplexen unter Beteiligung eines Hydrid-Atoms des Ruthenium-Ausgangsstoffes.



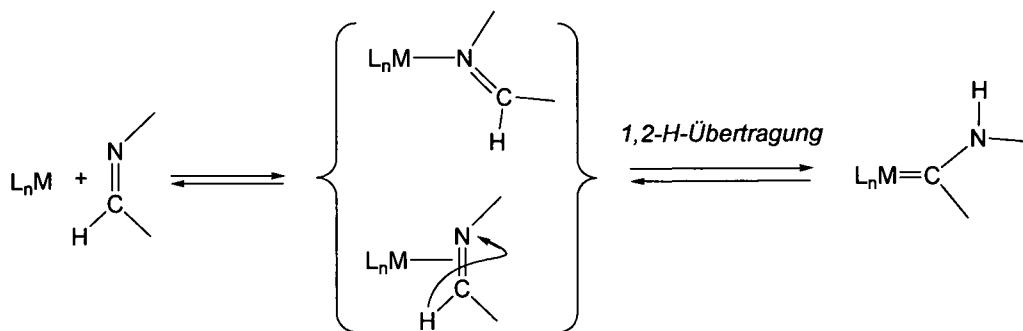
Für die Reaktion von Propargyl- oder Vinylchloriden mit Ruthenium-Hydrid-Verbindungen wird ein Insertions-Eliminierung-Mechanismus postuliert. Durch die Insertion des Alkins in die Ru-H-Bindung und anschließender α -Eliminierung des Halogenatoms, werden auch in diesem Fall Ru=C-Doppelbindungen erhalten.³¹



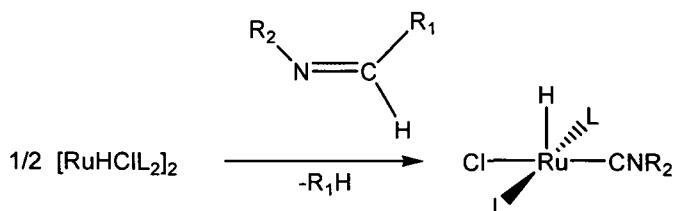
1.3 Carbenkomplexe aus Iminen und Aminalen

1.3.1 Theoretische Betrachtung

Nachdem die Synthese von Carbenkomplexen aus aktivierten Olefinen bekannt ist, sollte es auch möglich sein, in ähnlicher Weise durch Koordination von Iminen ebenfalls zu den entsprechenden Carbenen zu gelangen.



In der Literatur ist diese Umlagerung bisher nicht bekannt. Die Umsetzung von $[\text{RuHClL}_2]_2$ mit Ethylenidenethylamin (MeHC=NEt) führt nämlich nach Abspaltung von Methan zur Freisetzung und Koordination von Isocyanid, eine Reaktion, die bislang in dieser Art nur z.B. von der Decarbonylierung von Aldehyden bekannt war. Bei der Verwendung von Benzylidenmethylamin (PhHC=NMe) erhält man ein Endprodukt vom Typ $\text{Ru}(\text{H}_2)(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH=NMe})\text{L}_2$, also entsteht auch in diesem Fall kein Carbenkomplex.³²



Zur ersten Überprüfung, ob die Umlagerung von Imin- zu Carbenverbindungen thermodynamisch überhaupt möglich ist, wurden einleitende Dichtefunktionalitätsberechnungen am Modellliganden NH=CH_2 , also dem einfachsten möglichen Imin durchgeführt. Als Precursorkomplex für die Berechnung wurde zur Minimierung der Atomanzahl das System $[\text{RuCp}(\text{HCN})_3]^+$ an Stelle von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ angenommen.

Die Rechnung zeigt hier, dass die Gesamtreaktion zwar endotherm verläuft, aber dass die relativen Energien des Komplexes mit dem κ^1 -koordinierten Imin (**A**) sich von dem des Carbens (**D**) nur um 3.1 kcal/mol unterscheiden. Betrachtet man allerdings das Zwischenprodukt **C**, bei dem das Imin über das Kohlenstoff- und ein agostisches Wasserstoffatom gebunden ist, so liegt dieses bei 31.0 kcal/mol, das

heißt aber auch, dass der Übergangszustand **BC** energetisch noch höher liegen müsste. Man kann also davon ausgehen, dass eine derartige Umlagerung praktisch kaum möglich ist (Abbildung 1).

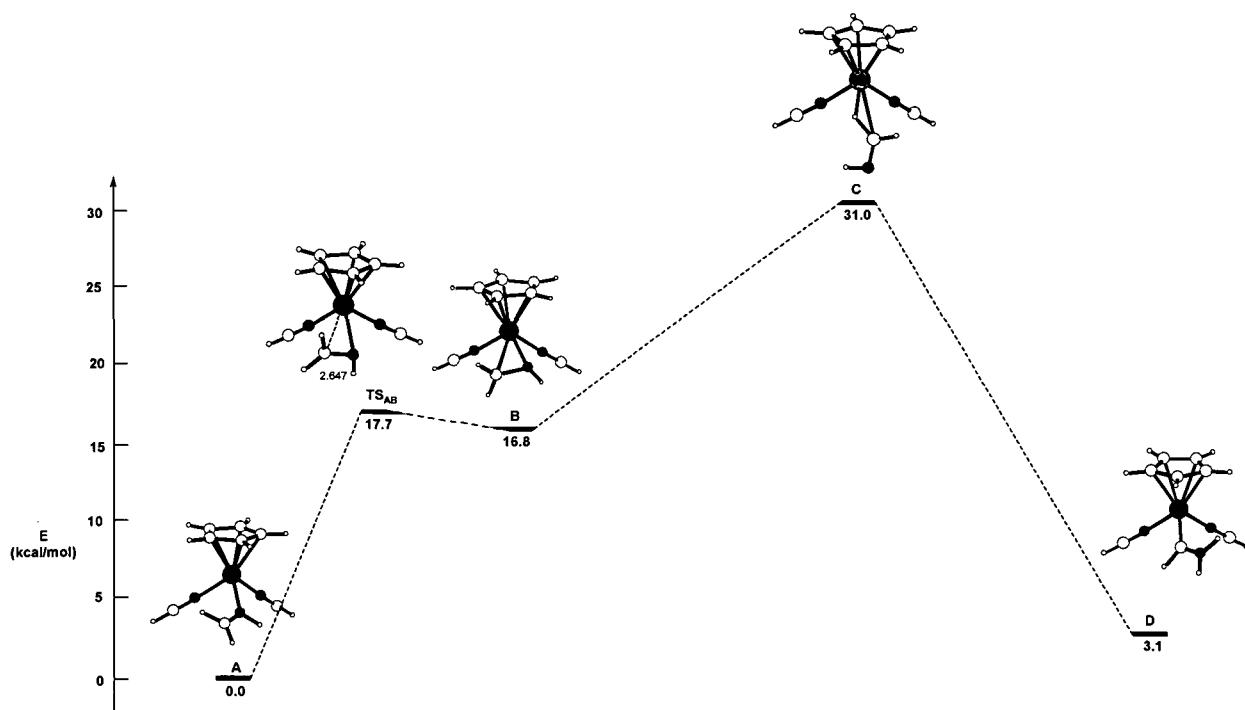


Abbildung 1: Relative Energien (kcal/mol) und optimierte Geometrien für die Reaktion von $[\text{RuCp}(\text{HCN})_3]^+$ mit $\text{HN}=\text{CH}_2$

Es wurden in weiterer Folge Liganden des Typs $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{CH}_2$ und 2-py-N=CH₂ (py = Pyridin) vorgeschlagen, die nicht nur über das Stickstoffatom oder das π -System der Doppelbindung des Imins koordinieren können, sondern auch eine zusätzliche Koordinationsmöglichkeit über einen weiteren N-Donor besitzen und so auch als Bidentatliganden fungieren können.

Im Fall des Modellliganden $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{CH}_2$ erhält man beim Vergleich der relativen Energien der κ^2N,N' -Koordination und des entsprechenden Carbens einen Unterschied von nur 0.1 kcal/mol, es bedarf also eines sehr geringen Energieaufwandes zur Umlagerung (Abbildung 2). Im Gegensatz dazu kann beim Imin 2-py-N=CH₂ durch die Bildung des Carbenkomplexes insgesamt sogar ein Energiegewinn von 8.9 kcal/mol erzielt werden, das Endprodukt liegt also thermodynamisch viel günstiger, die Bildung des Zwischenprodukts mit einer relativen Energie von 8.0 kcal/mol sollte ebenfalls leicht möglich sein.

Zusammenfassend sieht man, dass es für die Bidentatliganden theoretisch möglich sein muß, in Analogie zu den aktivierten Olefinen auch aus Iminen heteroatomstabilisierte Carbene zu erhalten und dass vor allem die Wahl des geeigneten Amins bei der Ligandsynthese entscheidenden Einfluß auf die erwünschte Umformung haben wird.

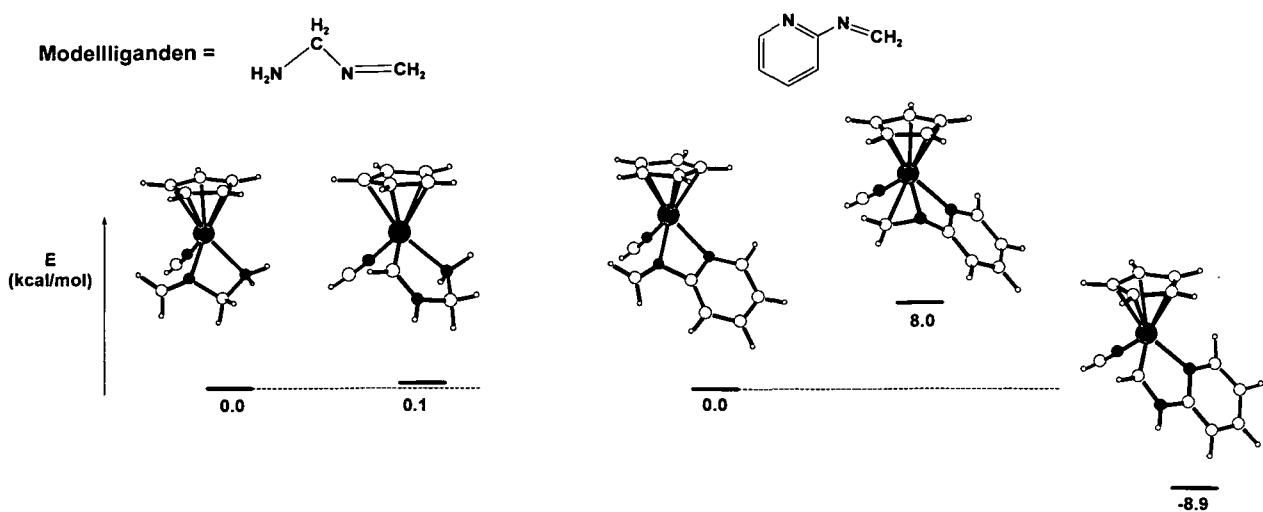


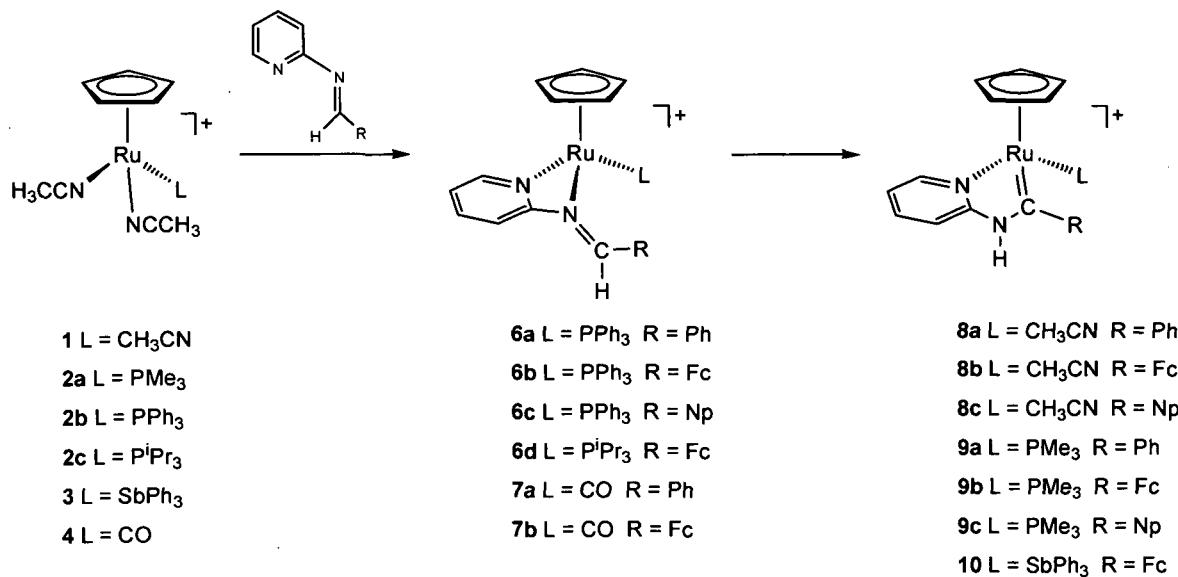
Abbildung 2: Relative Energien (kcal/mol) und optimierte Geometrien für die Reaktion von $[\text{RuCp}(\text{HCN})_3]^+$ mit $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-N=CH}_2$ bzw. 2-py-N=CH₂

1.3.2 Cyclische Aminocarbene aus Iminen

1.3.2.1 Ruthenium-Cp-Aminocarbene aus Iminen

Die Ausgangsstoffe 1-4 wurden mit einem Äquivalent der Liganden (*E*)-*N*-(Phenylmethylene)-2-pyridinamin (py-N=CHPh), (*E*)-*N*-(Ferrocenylmethylene)-2-pyridinamin (py-N=CHFc) und (*E*)-*N*-(Naphthalenylmethylene)-2-pyridinamin (py-N=CHNp) in CH_2Cl_2 oder Aceton umgesetzt. Die Liganden wurden in Anlehnung an literaturbekannte Arbeitsvorschriften aus 2-Aminopyridin und dem entsprechenden Aldehyd in Gegenwart von frisch aufbereitetem Molekularsieb als wasserentziehendem Mittel synthetisiert. Py-N=CHPh und py-N=CHNp entstehen bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 innerhalb von 60h quantitativ, py-N=CHFc kann nur in siedendem THF innerhalb von 24h sauber erhalten werden. Bei der Reaktion mit den Ausgangskomplexen 1, 2a-c, 3 und 4 ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{PMe}_3, \text{PPh}_3, \text{P}^i\text{Pr}_3, \text{SbPh}_3, \text{CO}$) erhält man überraschenderweise eine starke Abhängigkeit der Reaktivität vom Coliganden L . Je nach den sterischen und elektronischen Eigenschaften des variablen Coliganden L am Precursorkomplex bleibt die Reaktion unter Beibehaltung der $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung bei den jeweiligen Produkten mit $\kappa^2\text{N,N}'$ -koordinierten Iminliganden stehen, oder es ergibt sich in weiterer Folge eine Wasserstoff-Wanderung vom Kohlenstoff- auf das Stickstoffatom des Imins und somit eine Umlagerung zum Carbenkomplex unter Ausbildung einer Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung mit Doppelbindungscharakter. Die Größe des Restes $\text{R} = \text{Ph}, \text{Fc}, \text{Np}$ der verwendeten Liganden hat auf die Reaktion keinen Einfluß.

Ist $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ (1) oder PMe_3 (2a), so kommt man zu den entsprechenden cyclischen Aminocarbenkomplexen $[\text{RuCp}(\text{L})(=\text{C}(\text{R})\text{NH-}\text{py})]^+$ (8a-c, 9a-c) in guten Ausbeuten. In der analogen Reaktion von $[\text{RuCp}(\text{SbPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (3) mit py-N=CHFc ergibt dies die Verbindung $[\text{RuCp}(\text{SbPh}_3)(=\text{C}(\text{Fc})\text{NH-}\text{py})]^+$ (10). Alle Reaktionen wurden über Nacht bei Raumtemperatur durchgeführt, nur die Umsetzung von 1 erfordert eine erhöhte Reaktionstemperatur von 60°C.



Die Carbenkomplexe sind mit Ausnahme von **8a-c** als Feststoff und in Lösung luftstabil und wurden durch ^1H , ^{13}C { ^1H } und ^{31}P { ^1H } NMR Spektroskopie sowie Elementaranalysen charakterisiert. In den ^{13}C { ^1H } Spektren der Verbindungen **8-10** fallen dabei besonders die stark ins Tieffeld im Bereich von $\delta = 263.3$ bis 281.4 ppm verschobenen Peaks des Carben-Kohlenstoffatoms auf. Besonders bezeichnend im ^1H Spektrum sind die breiten Signale bei $\delta = 11.8$ bis 13.2 ppm, die dem jeweiligen NH-Proton zuzuordnen sind. Die Umformung zum Endprodukt Carben kann an Hand dieser sehr charakteristischen Frequenzen in den NMR-Spektren rasch festgestellt werden.

^1H NMR [ppm]						^{13}C { ^1H } NMR [ppm]							
Cp	Py^5	Py^3	Py^4	Py^6	NH	Cp	Py^5	Py^3	Py^4	Py^6	Py^2	Ru=C	
$\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$													
8a	5.09	7.39	7.89	8.06	9.14	12.62	81.6	113.2	120.4	138.7	155.6	158.8	266.5
8b	4.86	7.22	7.72	7.95	9.10	11.90	80.7	112.3	119.7	138.7	155.8	159.0	264.6
8c	4.74	7.41	7.67	—	9.21	12.86	82.1	113.2	120.5	138.9	155.7	158.4	269.5
$\text{L} = \text{PMe}_3$													
9a	5.06	7.24	—	—	9.04	12.52	84.1	114.1	120.0	137.9	156.0	158.3	264.9
9b	5.20	7.12	7.76	7.88	8.97	11.89	83.0	113.0	119.2	137.5	155.7	157.9	263.2
9c	4.94	7.32	—	—	9.08	12.66	84.1	113.6	119.9	137.8	155.8	157.6	268.8
$\text{L} = \text{SbPh}_3$													
10	5.36	6.98	—	7.67	9.19	11.76	79.3	113.0	118.6	135.2	155.9	157.4	263.4

Tabelle 1: Charakteristische ^1H und ^{13}C { ^1H } NMR Daten von **8a-c**, **9a-c** und **10**

Von der Verbindung **9a** wurden zudem durch Überschichten einer Lösung in Aceton mit Pentan rote tafelige Kristalle erhalten, die zur Bestimmung einer Röntgen-Einkristallstruktur geeignet waren. Ein ORTEP-Plot von **9a** ist in Abbildung 3 dargestellt.

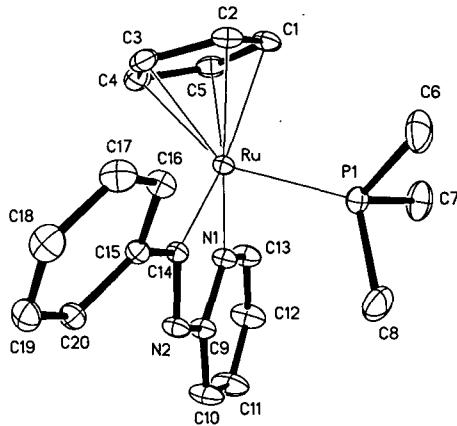


Abbildung 3: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\text{PMe}_3)(=\text{C}(\text{Ph})\text{NH}-\text{py})]^+ \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**9a** · $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ · PF_6^- und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ weggelassen), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru-C(1-5)_{av} 2.240(1), Ru-P(1) 2.300(1), Ru-C(14) 1.959(1), Ru-N(1) 2.066(1), C(14)-N(2) 1.362(1), N(1)-Ru-C(14) 78.3(4).

Die Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung mit einer Länge von 1.959 Å ist typisch für heteroatomstabilisierte Ruthenium-Carbenkomplexe und hat damit Doppelbindungscharakter. Der Abstand vom Metall zum Stickstoff des koordinierten Pyridinringes beträgt 2.066(1) Å, jener zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem benachbarten N-Atom 1.362(1) Å, auch diese weist partiellen Doppelbindungscharakter auf. Der von N(1), Ru und C(14) eingeschlossene Winkel beträgt 78.3(4)°.

Abbildung 4 zeigt zur Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse im Carbenkomplex ein durch DFT-Berechnungen erhaltenes Orbitalschema. Dieses bildet die elektronischen Wechselwirkungen bei der Reaktion der vereinfachten Verbindung $[\text{RuCp}(\text{NCH}_3)]^+$ mit py-NCH₂ zum Carbenkomplex $[\text{RuCp}(\text{NCH})(=\text{C}(\text{H})\text{NH}-\text{py})]^+$ ab. Die entscheidenden Wechselwirkungen sind zwei σ -Hinbindungen des Pyridinfragments zum Metallzentrum und eine π -Rückbindung vom Metall zum Liganden. Die erste σ -Wechselwirkung wird hauptsächlich durch das freie Elektronenpaar des Carbenkohlenstoffs und des leeren d_{xz} -Orbitals des Metallfragments ausgeübt. Verstärkt wird diese durch eine Linearkombination aus dem freien Stickstoffelektronenpaar und dem d_{yz} -Orbital des Rutheniums, welches aus einer Hybridisierung mit dem Ru-p_z resultiert. Die π -Rückbindung findet vom Ru-d_{z²}-Elektronenpaar in das leere π^* -Orbital des Pyridinfragments statt. Diese weist zusätzlich eine sekundäre Wechselwirkung mit einem π -Elektronenpaar des Pyridinfragments auf, was eine Abstoßung und folglich eine energetische Erhöhung des d_{z²}-Elektronenpaares bewirkt.

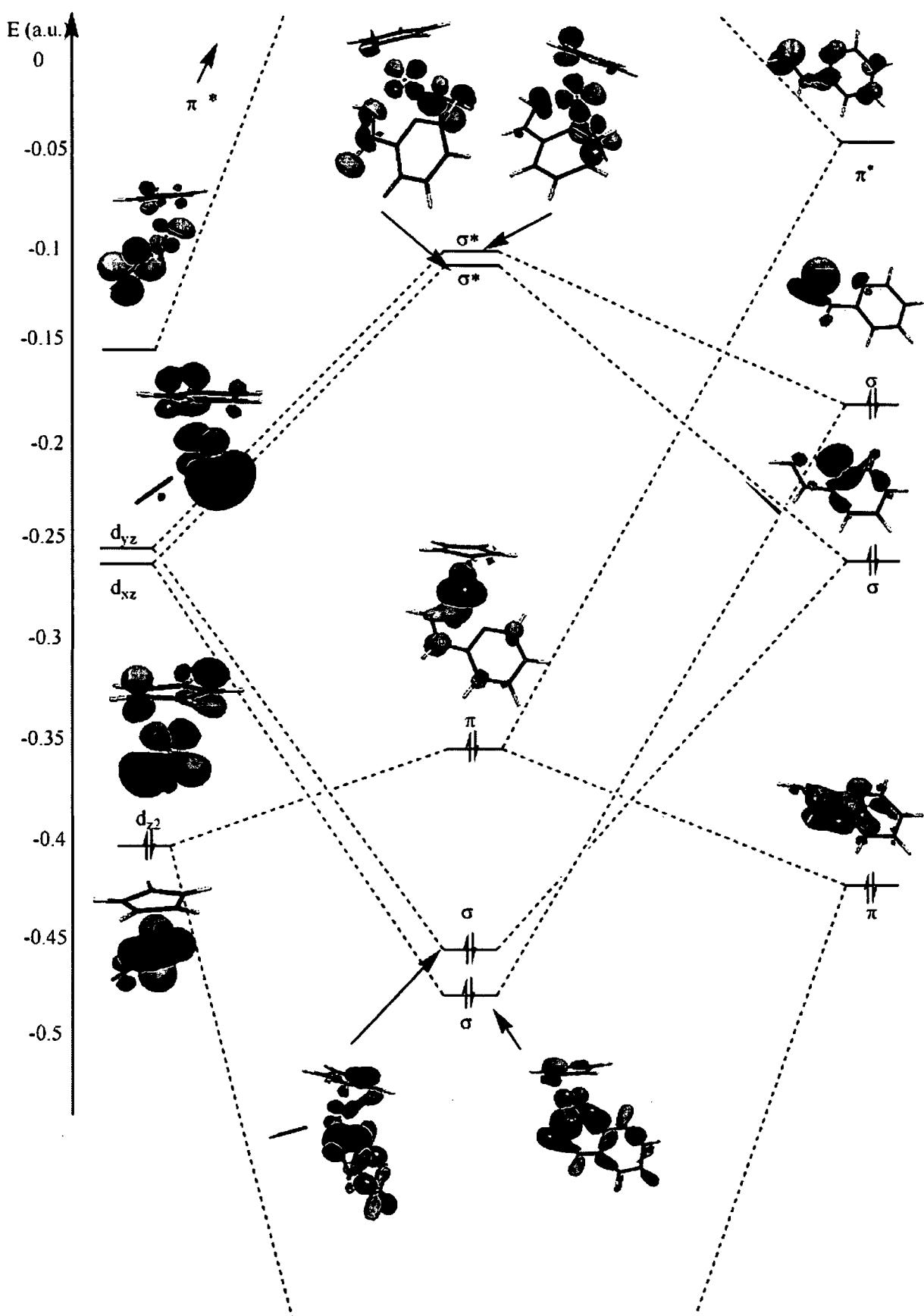


Abbildung 4: Elektronische Wechselwirkungen bei der Reaktion der vereinfachten Verbindung $[RuCp(NCH)3]^+$ mit $py-NCH_2$ zu $[RuCp(NCH)(=C(H)NH-py)]^+$ dargestellt im Orbitalschema

Bei relativ sperrigen Coliganden L wie z.B. PPh_3 oder P^iPr_3 oder mit L = CO, einem starken π -Akzeptor am Ausgangskomplex $[\text{RuCp}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ verläuft die Reaktion mit Iminen nicht bis zum Aminocarben, sondern bleibt bei der κ^2 -Koordination der Liganden stehen. Die Endprodukte sind stabile Verbindungen des Typs $[\text{RuCp}(\text{L})(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-py-N=CHR})]^+$ (**6a-d**, **7a,b**). Es konnte auch bei erhöhten Reaktionstemperaturen innerhalb von 24h keine Umlagerung zum Carben beobachtet werden, obwohl das durch die Koordination des Iminliganden gebildete Ringsystem N-Ru-N-C doch relativ verspannt erscheint. Die Komplexe **6** und **7** wurden alle durch ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektroskopie sowie Elementaranalysen charakterisiert, ausgewählte NMR Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

	^1H NMR [ppm]						$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR [ppm]							
	Cp	Py ⁵	Py ³	Py ⁴	Py ⁶	N=CH	Cp	Py ⁵	Py ³	Py ⁴	N=C	Py ²	Py ⁶	
$\text{L} = \text{PPh}_3$														
6a	4.79	—	—	7.79	8.61	9.41	75.5	110.1	126.0	130.4	152.5	164.5	167.1	
6b	4.69	—	—	7.77	8.52	9.20	74.5	109.2	123.9	138.1	151.9	164.5	169.7	
6c	4.76	7.85	8.07	8.64	9.27	10.24	75.3	110.2	122.2	138.4	152.1	164.0	162.9	
$\text{L} = \text{P}^i\text{Pr}_3$														
6d	4.72	7.41	7.66	7.96	8.64	9.64	71.1	108.5	124.1	138.5	153.0	165.5	170.1	
$\text{L} = \text{CO}$														
7a	5.40	7.66	7.97	8.27	8.66	9.84	81.2	110.9	126.2	140.7	153.0	165.6	170.4	
7b	5.38	7.52	7.80	8.14	8.53	9.67	81.1	109.9	124.2	140.4	152.7	166.0	171.0	

Tabelle 2: Charakteristische ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Daten von **6a-d** und **7a-b**

Einen eindeutigen Hinweis auf die κ^2 -Koordination findet man in den ^1H -Spektren, da das Proton der N=CHR -Gruppe zwischen 9.20 bis 10.24 ppm als schmales Singulett bzw. bei **6a** als kleines Duplett erscheint, während im Gegensatz dazu beim Carben dieses Proton durch die 1,2-H-Wanderung am Stickstoff sitzt und daher ein weit ins Tieffeld verschobenes breites Signal bildet ($\delta = 11.8$ bis 13.2 ppm). In beiden Fällen ist das Signal im Gegensatz zum freien Liganden ($\delta = 9.08$ ppm) tieffeldverschoben. Zur Verdeutlichung der Unterschiede zwischen der κ^2 -Koordination und dem Carbenkomplex sind in Abbildung 5 die Protonenspektren des freien Liganden py-N=CHFc und der Verbindungen **6d** und **9b** gegenübergestellt.

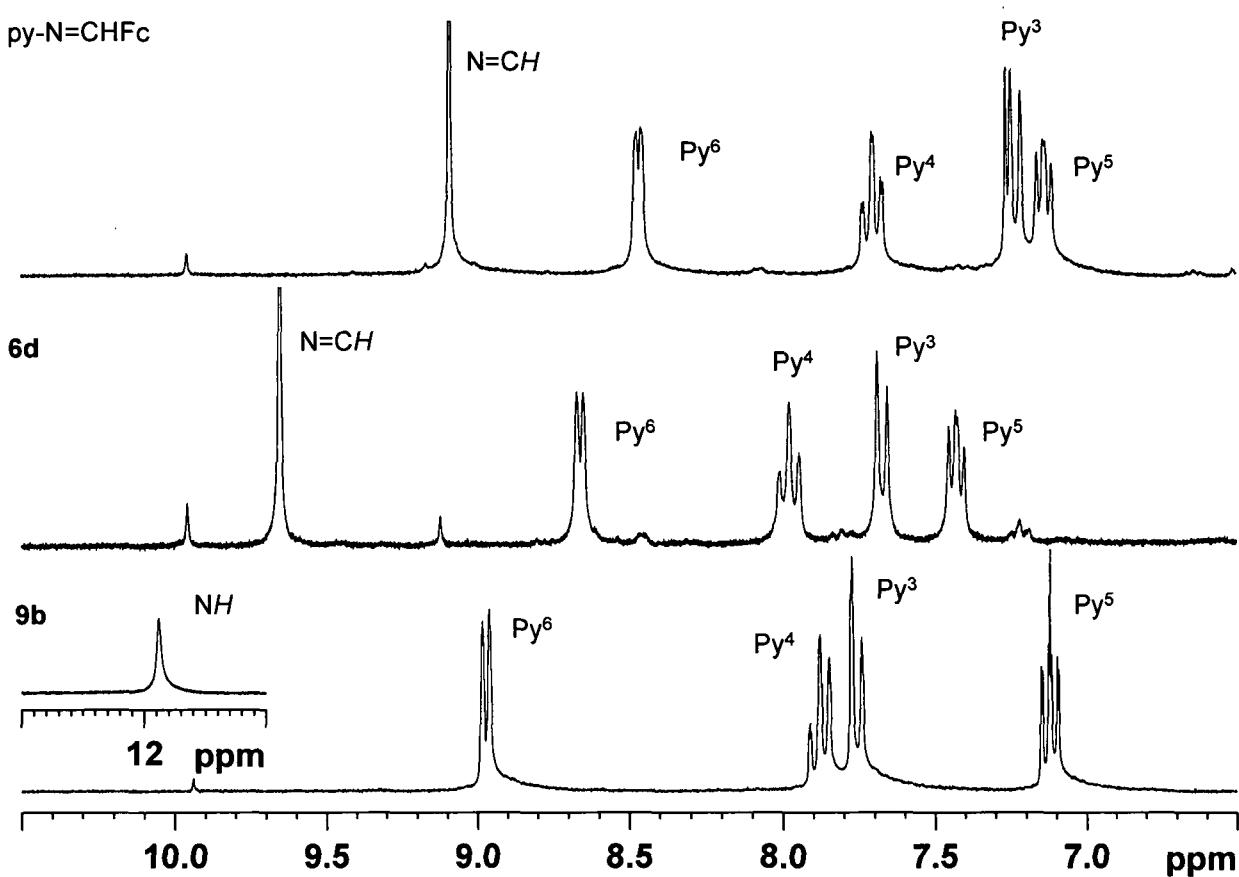


Abbildung 5: Ausschnitt aus den Protonenspektren von py-N=CHFc, $[\text{RuCp}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-py-N=CHR})]^+$ (**6d**) und $[\text{RuCp}(\text{PMe}_3)(=\text{C}(\text{Fc})\text{NH}\text{-py})]^+$ (**9b**)

Die Protonen des Pyridinringes erscheinen in der Reihenfolge Py⁶, Py⁴, Py³ und Py⁵ und ergeben je nach der Anzahl der Nachbarn und Qualität der Auflösung vielfältige Signalformen. Die Kopplungskonstante zu den nächsten Nachbarn beträgt meist ~ 7 Hz, jene zu den übernächsten Nachbarn ~ 0.6 bis 1.6 Hz. Auffällig ist, dass das Proton Py⁶, benachbart zum Pyridinstickstoff, vom freien Liganden über die κ^2N,N' -Koordination bis hin zum Carben immer weiter ins Tieffeld verschoben wird. Auch diese Tendenz ist ein Hinweis darauf, ob ein Carben gebildet wurde. Im obigen Beispiel erscheint das entsprechende Duplett im freien Liganden py-N=CHFc bei 8.47 ppm, in der Verbindung [RuCp(P*i*Pr₃)(κ^2N,N' -py-N=CHR)]⁺ (**6d**) bei 8.64 ppm und beim Carben [RuCp(PMe₃) (=C(Fc)NH-py)]⁺ (**9b**) bei 8.97 ppm. Insgesamt ergibt sich ein Shift von 0.5 ppm.

In den ^{13}C { ^1H } Spektren ist vor allem das Signal des sp^2 -Kohlenstoffatoms der $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung in py-N=CHR, das in einem relativ schmalen Bereich zwischen 151.9 und 153.0 ppm kommt, entscheidend für die Charakterisierung. Vergleicht man die Signale der Pyridinringe, so fällt auf, dass bei den Carbenen mit Ausnahme von **9b** das quarternäre C-Atom Py² als erstes im Tieffeld zwischen 157.4 und 159.0 ppm, und der dem Pyridinstickstoff benachbarte Kohlenstoff Py⁶ darauffolgend bei 155.6 bis 156.0 ppm erscheint, während durch die κ^2 -Koordination diese Reihenfolge außer bei **6c**

umgedreht ist, und die Peaks für Py⁶ (164.0 bis 176.1 ppm) und Py² (162.9 bis 166.6 ppm) insgesamt alle ins Tieffeld verschoben sind. Für die restlichen Pyridinsignale lassen sich keine Unterschiede feststellen. Die ¹³C-Signale von Py⁴ sind für alle Verbindungen **6-10** zwischen 130.4 und 140.7 ppm, die von Py³ zwischen 118.6 und 126.2 ppm und jene von Py⁵ zwischen 108.5 und 114.1 ppm. Das Singulett der fünf C-Atome des Cp-Ringes liegt für die Carbene tendenziell weiter im Tieffeld (79.3 bis 84.1 ppm) als das der Komplexe mit *N,N'*-Koordination des Imins (71.7 bis 81.2 ppm).

Von **6a**, **6b**, **7a** und **7b** gibt es zusätzlich Festkörperstrukturen, die in den Abbildungen 6 bis 9 dargestellt sind.

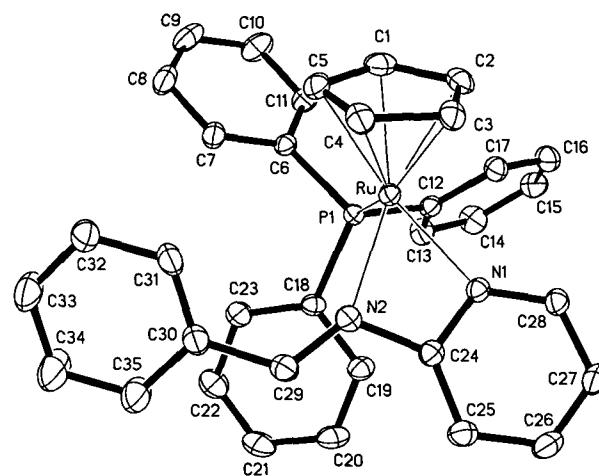


Abbildung 6: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-py-N=CHPh})]^+$ (**6a**) (PF_6^- weggelassen), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru-C(1-5)_{av} 2.184(2), Ru-P(1) 2.314(1), Ru-N(1) 2.113(2), Ru-N(2) 2.160(2), N(2)-C(29) 1.282(3), N(1)-Ru-N(2) 62.0(1).

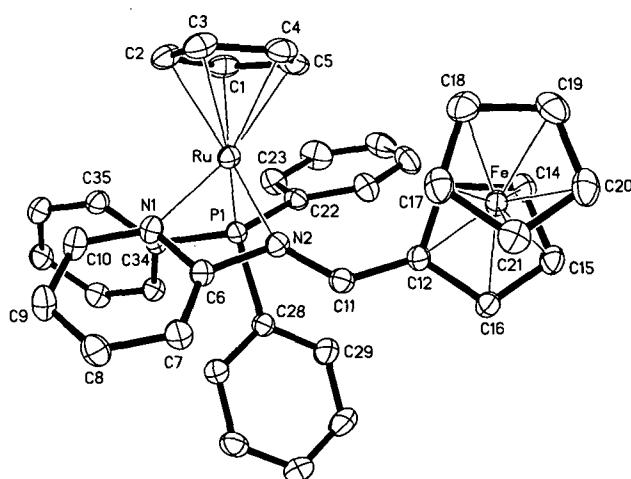


Abbildung 7: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-py-N=CHFc})]^+ \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**6b** · $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) (PF_6^- und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ weggelassen), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru-C(1-5)_{av} 2.186(2), Ru-P(1) 2.310(1), Ru-N(1) 2.104(1), Ru-N(2) 2.168(1), N(2)-C(11) 1.294(2), N(1)-Ru-N(2) 62.2(1).

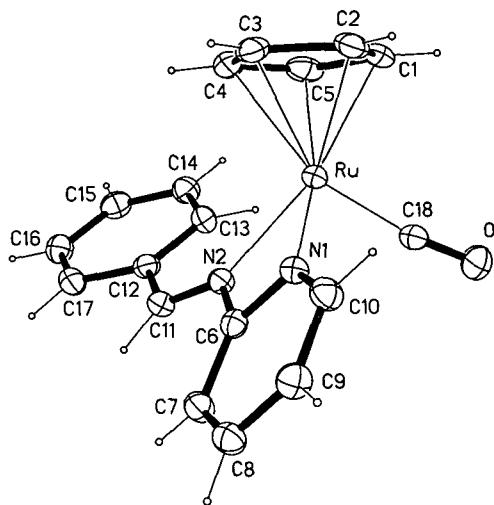


Abbildung 8: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\text{CO})(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-py-N=CHPh})]^+$ (7a) (PF_6^- weggelassen), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): $\text{Ru-C(1-5)}_{\text{av}}$ 2.201(2), Ru-C(18) 1.876(2), Ru-N(1) 2.125(2), Ru-N(2) 2.167(2), N(2)-C(11) 1.288(3), C(18)-O 1.144(2), N(1)-Ru-N(2) 62.8(1), Ru-C(18)-O 171.6(1).

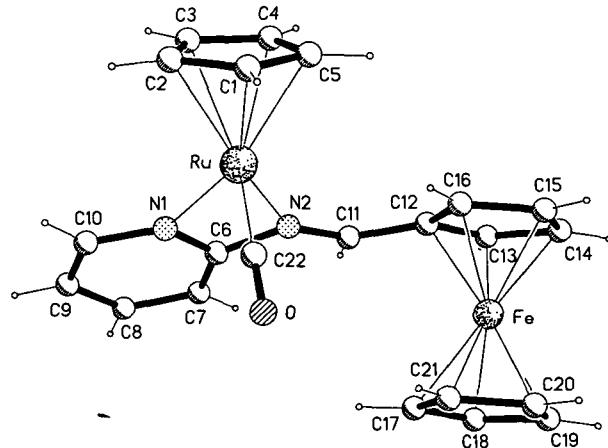


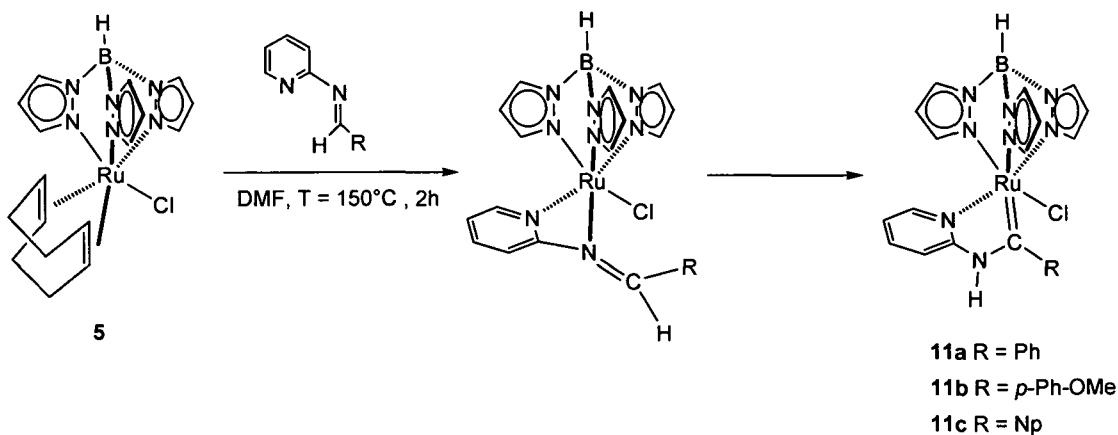
Abbildung 9: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\text{CO})(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-py-N=CHFc})]^+$ (7b) (PF_6^- weggelassen), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): $\text{Ru-C(1-5)}_{\text{av}}$ 2.174(11), Ru-C(22) 1.846(10), Ru-N(1) 2.080(9), Ru-N(2) 2.133(8), N(2)-C(11) 1.267(11), C(22)-O 1.139(11), N(1)-Ru-N(2) 60.3(3), Ru-C(22)-O 176.1(11).

Die Strukturen sind alle sehr ähnlich und können als sogenannte „Klavierstuhlkomplexe“, das sind Halbsandwichkomplexe mit drei zusätzlichen Liganden, also den beiden N-Atomen und CO bzw. PPh_3 , beschrieben werden. Die N(1)-Ru-N(2) Winkel der Verbindungen **6a**, **6b**, **7a** und **7b** liegen alle zwischen 60.3 und 62.8 °, das gebildete Ringsystem N-Ru-N-C ist fast planar mit Torsionswinkeln von nur ~2°.

Es wurde auch versucht, die Reaktion mit Monodentat-Iminen des Typs $\text{RN}=\text{CH}'$ mit $\text{R} = \text{Ph}$, ${}^1\text{Pr}$ und $\text{R}' = \text{Ph}$, ${}^1\text{Pr}$ nachzuvollziehen. Die Umsetzung mit den Ausgangskomplexen **1-3** zeigte jedoch, dass hier in keinem Fall ein Carben gebildet wurde, es konnten keine definierten Produkte erhalten werden. Die Koordination des Pyridin-Stickstoffs an das Metallzentrum, und damit die Möglichkeit der $\kappa^2\text{-N,N}'$ -Koordinaton der Bidentatliganden scheint also für die Bildung von Aminocarbenkomplexen auf diesem Wege unumgänglich zu sein.

1.3.2.2 Ruthenium-Tp-Aminocarbene

In Analogie zu den Ruthenium-Cp-Ausgangsverbindungen führt die Reaktion mit dem Ausgangskomplex $[\text{RuTp}(\text{COD})\text{Cl}]$ (**5**) mit $\text{py-N}=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $p\text{-Ph-OMe}$, Np) in DMF unter Rückfluß innerhalb von 2h unter Abspaltung von 1,5-Cyclooctadien ebenfalls in guten Ausbeuten zu den entsprechenden neutralen Produkten $[\text{RuTp}(\text{=C}(\text{R})\text{NH-py})\text{Cl}]$ (**11a-c**).³³ Der Coligand Cl^- lässt in diesem Fall auf Grund seiner sterischen und elektronischen Eigenschaften immer eine Carbenbildung zu. Der Ligand $\text{py-N}=\text{CHFc}$ war unter den notwendigen Reaktionsbedingungen nicht stabil genug, die Reaktion führte daher nicht zu einem definierten Produkt.



Auch die Ruthenium-Tp-Aminocarbenkomplexe **11a-c** wurden hauptsächlich an Hand der typischen Signale der NH -Protonen im Bereich von 12.3 bis 13.2 ppm im ^1H NMR Spektrum und jener der Carben-Kohlenstoffatome, die in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Spektren von 276.9 bis 281.4 kommen, charakterisiert. Der Tp-Ligand erzeugt durch die unsymmetrische Koordination für jedes Proton der einzelnen Pyrazolringe einen eigenen Peak, also insgesamt neun Signale, die im ^1H NMR Spektrum als Dupletts und Triplets mit Kopplungskonstanten von ~ 2 Hz, bzw. bei unzureichender Auflösung als verbreiterte Singulets zwischen 5.8 und 8.8 ppm auftreten. Auch in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Spektren sieht man für Tp neun Signale, die für alle Verbindungen sehr ähnlich zwischen 105.8 und 146.2 ppm erscheinen.

	1H NMR [ppm]					13C {1H} NMR [ppm]						
	Py ⁵	Py ⁴	Py ³	Py ⁶	NH	Py ⁵	Py ³	Py ⁴	Py ⁶	Py ²	Ru=C	
11a	7.20	7.39	7.63	8.46	12.35	112.4	118.5	146.2	151.2	160.5	277.7	
11b	7.16	7.76	7.76	8.33	13.17	112.3	115.3	137.1	151.2	161.1	276.9	
11c	—	—	—	—	12.30	105.9	118.7	136.9	151.0	159.7	281.4	

Tabelle 3: Charakteristische ¹H und ¹³C {¹H} NMR Daten von **11a-c**

Zudem wurden für alle Produkte Elementaranalysen und für die Verbindung **11a** zusätzlich eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt (Abbildung 10).

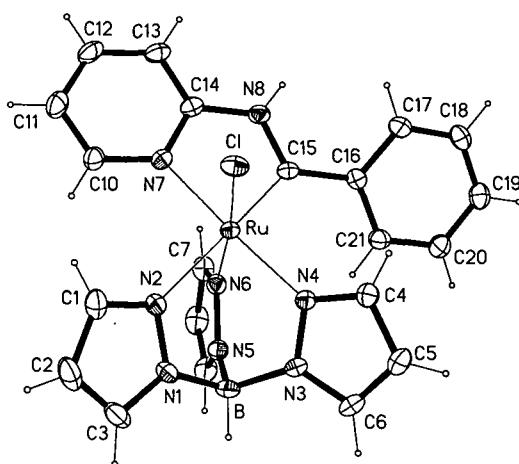


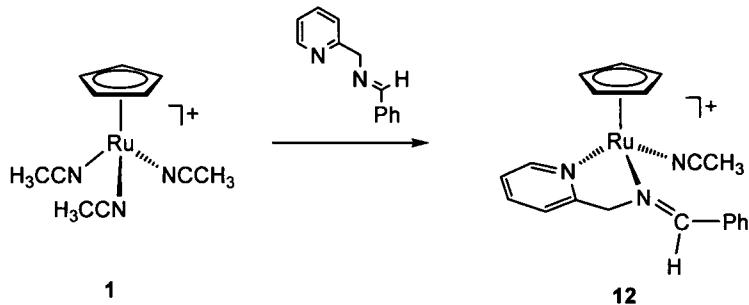
Abbildung 10: ORTEP-Plot von **[RuTp(=C(Ph)NH-py)Cl]** (**11a**), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru-N(2) 2.210 (3), Ru-N(4) 2.074 (3), Ru-N(6) 2.048 (3), Ru-N(7) 2.046(3), Ru-Cl 2.414(1), Ru-C(15) 1.915(3), C(15)-Ru-N(7) 79.7(1), C(15)-Ru-N(6) 92.8(1), C(15)-Ru-N(4) 92.2(1), C(15)-Ru-N(2) 176.6(1), C(15)-Ru-Cl 94.1(1).

Die Koordination am Ruthenium ist oktaedrisch verzerrt mit Winkeln zwischen 79 und 98° bzw. 172 und 176°. Die Bindungslängen der beiden *cis* zum Carben liegenden Ru-N(Tp)-Abstände sind signifikant kürzer (Ru-N(4) = 2.074(3) Å, Ru-N(6) = 2.048(3) Å) als jene der *trans* zum Carben angeordneten (Ru-N(2) = 2.210(3) Å). Die Ru-N(py) und Ru-Cl Bindungen haben eine Länge von 2.046(3) bzw. 2.414(1) Å, der Abstand zwischen Ru und C(15) hat mit 1.913(3) Å wiederum die typische Länge, die bei heteroatomstabilisierten Ruthenium-Carbenkomplexen gefunden wird. Die in **9a** gefundene entsprechende Bindungslänge beträgt vergleichsweise 1.959(1) Å. Der von C(15)-Ru-N(7) eingeschlossene Winkel hat eine Größe von 79.1(1)°.

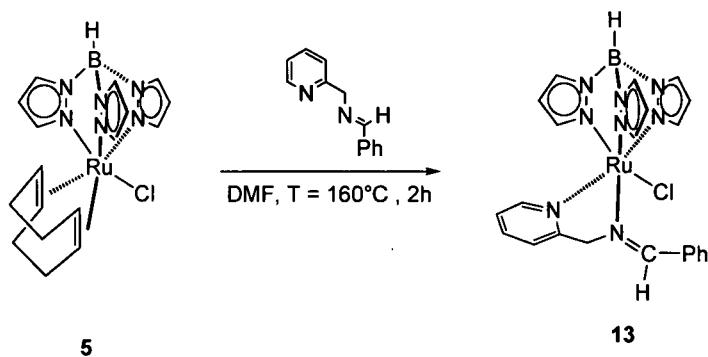
Auch mit dem Ruthenium-Tp-Precursor **5** wurde die Umsetzung mit dem Monodentat-Aldimin PhN=CHPh in analoger Weise zu den Bidentat-Liganden nachvollzogen. Es konnte aber wie bei den Cp-Ausgangsstoffen kein definiertes Produkt erhalten werden.

1.3.2.3 Einfluß der Ringgröße

Da die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **6a-b** und **7a-b** gezeigt hatten, dass der von N-Ru-N-C eingeschlossene Viererring doch eine große Ringspannung aufweist, liegt der Schluß nahe, dass eine Entspannung, also Umlagerung von der κ^2N,N' -Koordination zu einem Fünfring die treibende Kraft zur Carbenbildung sein könnte, sofern der Coligand L am Ruthenium eine derartige Formation zuläßt. Es wurde daher ein weiterer Iminligand *N*-(Phenylmethylene)-2-picolyamin (py-CH₂-N=CHPh) aus 2-Picolyamin und Benzaldehyd synthetisiert und mit dem Precursorkomplex **1** zum Produkt [RuCp(CH₃CN)(κ^2N,N' -py-CH₂-N=CHPh)]PF₆ (**12**) umgesetzt. Wie erwartet konnte hier keine Bildung eines Carbenkomplexes beobachtet werden, da durch die zusätzliche CH₂-Gruppe zwischen Pyridinring und Aminogruppe des Liganden schon die κ^2N,N' -Koordination zu der Ausbildung eines Fünfringes N-Ru-N-C-C und so zu einem relativ entspannten System führt. Das entsprechende Produkt **12** kann in guter Ausbeute erhalten werden. Auch durch Erhitzen der gelösten Verbindung **12** über längere Zeit kann keine Folgereaktion erzielt werden.



Auch mit dem Tp-Precursor **5** konnte durch die Reaktion mit py-CH₂-N=CHPh kein Carben erhalten werden. In diesem Fall endete die Umsetzung in DMF ebenfalls beim κ^2N,N' -koordinierten Imin, also der Verbindung [RuTp(κ^2N,N' -py-CH₂-N=CHPh)Cl] (**13**).



Die Komplexe **12** und **13** wurden mittels ¹H und ¹³C {¹H} NMR Spektroskopie, sowie Elementaranalysen charakterisiert. Auch für diese beiden Verbindungen konnten die für die κ^2N,N' -Koordinaton typischen Protonen- bzw. Kohlenstoffsignale gefunden werden. Von **12** konnte zusätzlich eine Einkristallstruktur erhalten werden (Abbildung 11).

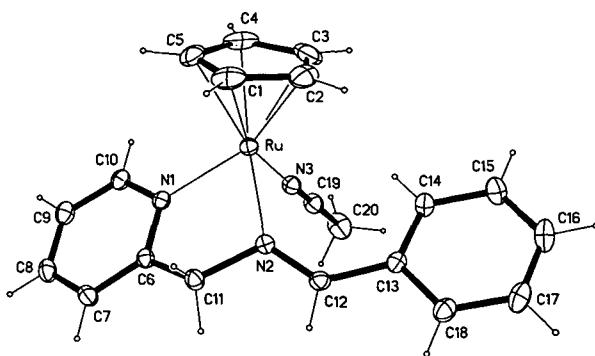


Abbildung 11: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-py-CH}_2\text{-N=CHPhCl}]\text{ (12)}$ (PF_6^- weggelassen), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru-C(1-5)_{av} 2.153(3), Ru-N(1) 2.104(1), Ru-N(2) 2.117(1), Ru-N(3) 2.077(1), N(1)-Ru-N(2) 77.8(1), Ru-N(3)-C (19) 178.9(3).

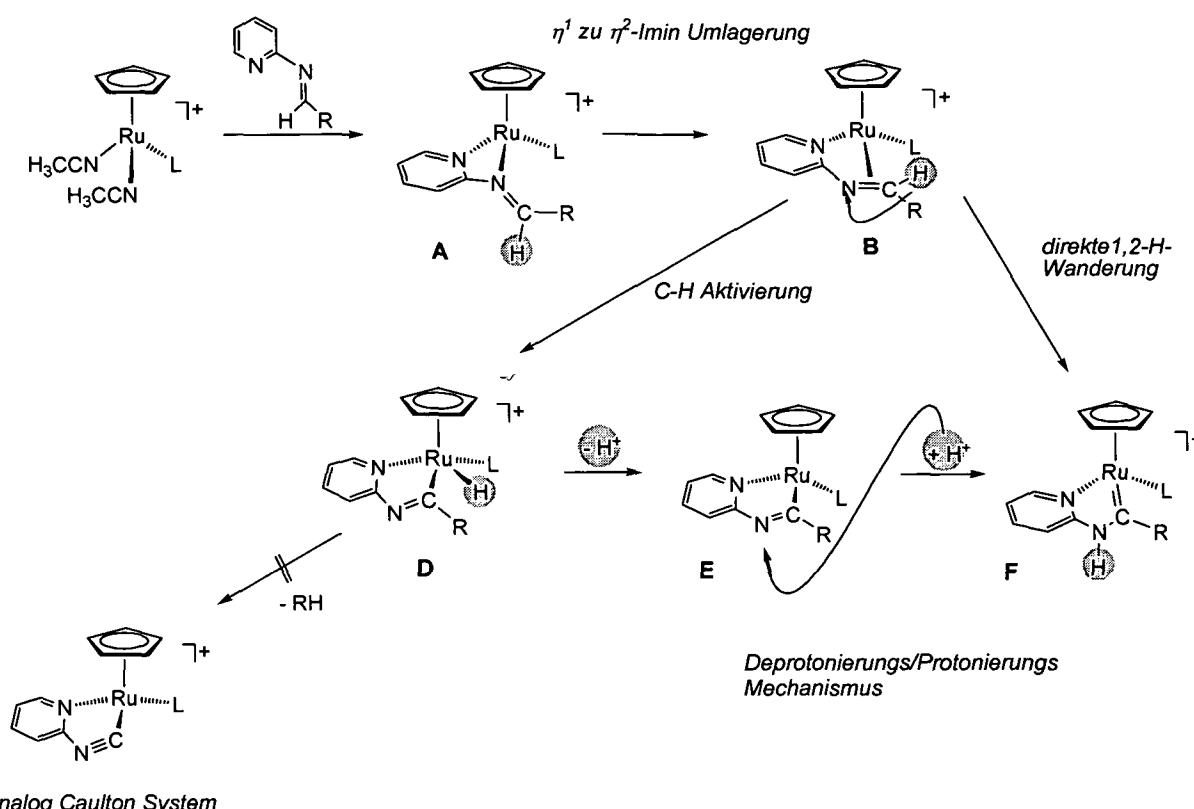
Die Verbindung **12** kann als „three-legged piano stool“ beschrieben werden, bei dem die beiden N-Atome des Iminliganden und jenes der Acetonitril-Gruppe die Beine bilden. Besonders auffällig ist der mit 77.8(1)° gegenüber den Verbindungen **6a-b** (62.0(1), 62.2(1)) und **7a-b** (62.8(1), 60.3(3)) deutlich größere N-Ru-N-Winkel.

1.3.2.4 Reaktionsmechanismus

Da die vorgestellte Umlagerung zum Carbenkomplex in der Literatur noch nicht bekannt war, und zudem eine Abhängigkeit vom Coliganden zeigte, wurde versucht einen möglichen Reaktionsmechanismus vorzuschlagen.

Ein erster Schritt könnte dabei die Koordination des Iminliganden über beide N-Atome sein, sodass es zu einer $\kappa^2\text{N},\text{N}'$ -Koordination (**A**) kommt, die von den Endprodukten **6a-d** und **7a-b** im Fall von $\text{L} = \text{PPh}_3$, P^iPr_3 und CO bekannt ist. Ist der Coligand L jedoch $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, PMe_3 oder SbPh_3 , so kommt es zur Umformung zu den Carbenen **8a-c**, **9a-c** und **10** (**F**). Der nächste Schritt auf diesem Reaktionsweg wird dabei eine η^1 - zu η^2 -Umlagerung des Iminliganden sein, der dann durch das π -System der Doppelbindung an das Metallzentrum koordiniert ist (**B**). Die Übertragung des Protons vom Kohlenstoff- auf das Stickstoffatom kann in weiterer Folge direkt erfolgen oder über mehrere Schritte, die zuerst eine C-H-Aktivierung zum entsprechenden Hydrid-Komplex (**D**) beinhaltet. Ausgehend von diesem Intermediat wäre eine Abspaltung des Alkans RH möglich, wie sie von Caulton *et al.* beschrieben wurde denkbar.²⁸ Man bekäme eine Verbindung mit einer koordinierten Isonitril-Gruppe als Endprodukt. Für das untersuchte System konnte jedoch ein derartiges Endprodukt in keinem Fall beobachtet werden. Der Weg zum Carben führt also vom Hydrid-Zwischenprodukt

wahrscheinlich über eine Deprotonierung (E) und anschließende Protonierung am N-Atom zum gefundenen Endprodukt.



analog Caulton System

Abbildung 12: Mögliche Reaktionsmechanismen der Umlagerung vom N,N' -Imin zum Aminocarben

Da jedoch keiner der vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen vom κ^2N,N' -Imin zum Aminocarben durch Nachweis von Intermediaten mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden konnte, wurden DFT (B3LYP) Rechnungen mit den Modellliganden py-N=CH₂ ($R = H$) und $L = HCN$ durchgeführt. Dabei wurden die relativen Energien (kcal/mol) der in Abbildung 12 dargestellten Zwischenprodukte und jene der zugehörigen Übergangszustände berechnet. Die Genauigkeit der Methode wurde durch die gute Übereinstimmung beim Vergleich der berechneten Bindungslängen und -winkel von A und F mit den Daten der Einkristallstrukturen der verwandten Komplexe **6a**, **6b**, **7a**, **7b** und **9a** untermauert (Tabellen 4 und 5).

	A	6a	6b	7a	7b
Ru-N(1) [Å]	2.169	2.113(2)	2.104(1)	2.152(2)	2.080(9)
Ru-N(2) [Å]	2.166	2.160(2)	2.168(1)	2.167(2)	2.133(8)
N(2)=C [Å]	1.280	1.282(3)	1.294(2)	1.288(3)	1.267(11)
N(1)-Ru-N(2) [°]	61.5	62.0(1)	62.2(1)	62.8(1)	60.3(3)

Tabelle 4: Bindungslängen und -winkel von **A**, **6a**, **6b**, **7a** und **7b**

	F	9a
Ru=C [Å]	1.930	1.959(1)
Ru-N(1) [Å]	2.134	2.066(1)
C-N(2) [Å]	1.350	1.362(1)
N(1)-Ru-C [°]	77.3	78.3(4)

Tabelle 5: Bindungslängen und -winkel von **F** und **9a**

Insgesamt ist die Reaktion vom Ausgangspunkt κ^2N,N' -Imin (**A**), dessen relative Energie mit $\Delta E = 0.0$ kcal/mol festgelegt wurde, zum Endprodukt Aminocarben exotherm mit 8.0 kcal/mol. Im ersten Schritt erfolgt die Umlagerung zur η^2 -Koordination, für die eine Energie von 8.3 kcal/mol aufgebracht werden muß, was darauf hindeutet, dass ein η^1 -Imin energetisch eigentlich bevorzugt ist. Die Aktivierungsenergie ist mit 12.8 kcal/mol aber relativ niedrig. Der direkte Weg von **C** nach **F** durch eine 1,2-H-Wanderung vom Kohlenstoff- auf das Stickstoffatom des Imins ist zwar insgesamt exotherm, der gefundene Übergangszustand **TS_{CF}** liegt jedoch mit einer relativen Energie von 53.7 kcal/mol viel zu hoch, um praktisch gangbar zu sein. Diese Variante kann also ausgeschlossen werden (Abbildung 13).

Durch C-H-Aktivierung und Rotation um die $-N=CH_2$ -Gruppe, die bezogen auf das Metallzentrum mit einer Verschiebung des Substituenten R (im Modellsystem ist R = H) von der *syn* in die *anti*-Position verbunden ist, gelangt man zum Intermediat **C**, das durch eine agostische C-H-Bindung charakterisiert ist. Diese Umformung erfordert weitere 4.9 kcal/mol. Durch eine erneute C-H-Aktivierung kann jetzt ein Hydrid-Iminoacyl-Zwischenprodukt³⁴ (**D**) erhalten werden. Dieser Reaktionsschritt ist endotherm mit 1.2 kcal/mol, hat aber nur eine Aktivierungsenergie von 2.3 kcal/mol.

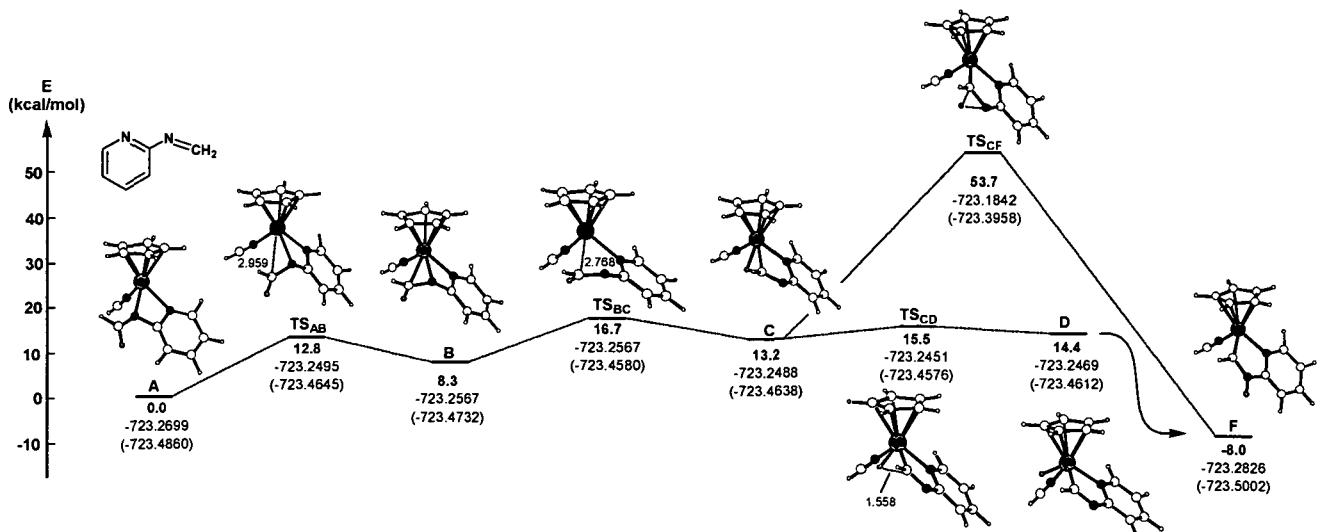


Abbildung 13: Reaktionsschema der optimierten B3LYP Geometrien vom κ^2N,N' -Imin (A) zum Aminocarben (F)

Der entscheidende Schritt der Umlagerung scheint jener von C nach D zu sein, der durch eine C-H-Aktivierung und oxidative Addition gekennzeichnet ist. Hier mag auch der Grund dafür liegen, dass die Reaktion bei sterisch anspruchsvollen Coliganden (PPh_3 , P^iPr_3) bzw. bei starken π -Akzeptoren (CO) nicht bis zum Carbenkomplex führt, weil die oxidative Addition gehindert sein kann. Der Kegelwinkel der verwendeten Liganden wird in der Reihenfolge $\text{CH}_3\text{CN} < \text{PMe}_3 < \text{SbPh}_3 < \text{PPh}_3 < \text{P}^i\text{Pr}_3$ größer. Die Strukturen und Daten der Spezies A-F und deren entsprechende Übergangszustände TS_{AB} - TS_{CF} sind in den Abbildungen 14 und 15 dargestellt.

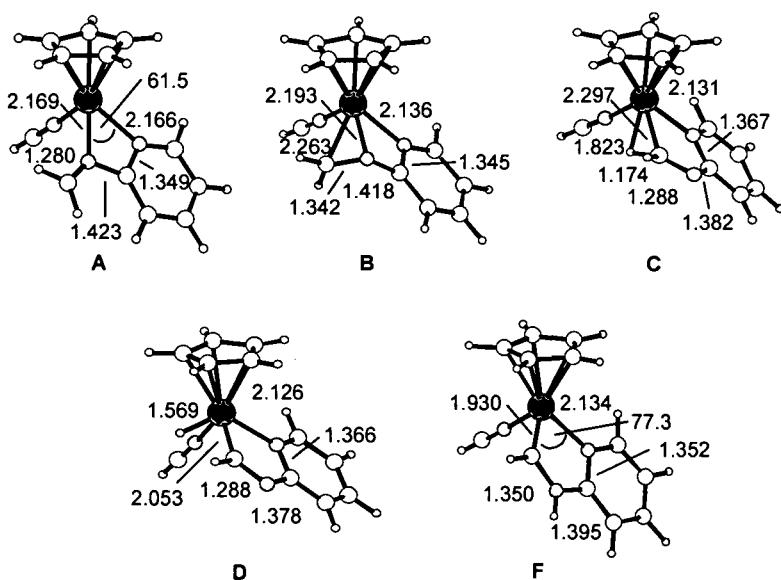


Abbildung 14: Optimierte B3LYP Strukturen der Intermediate A, B, C, D und F (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °)

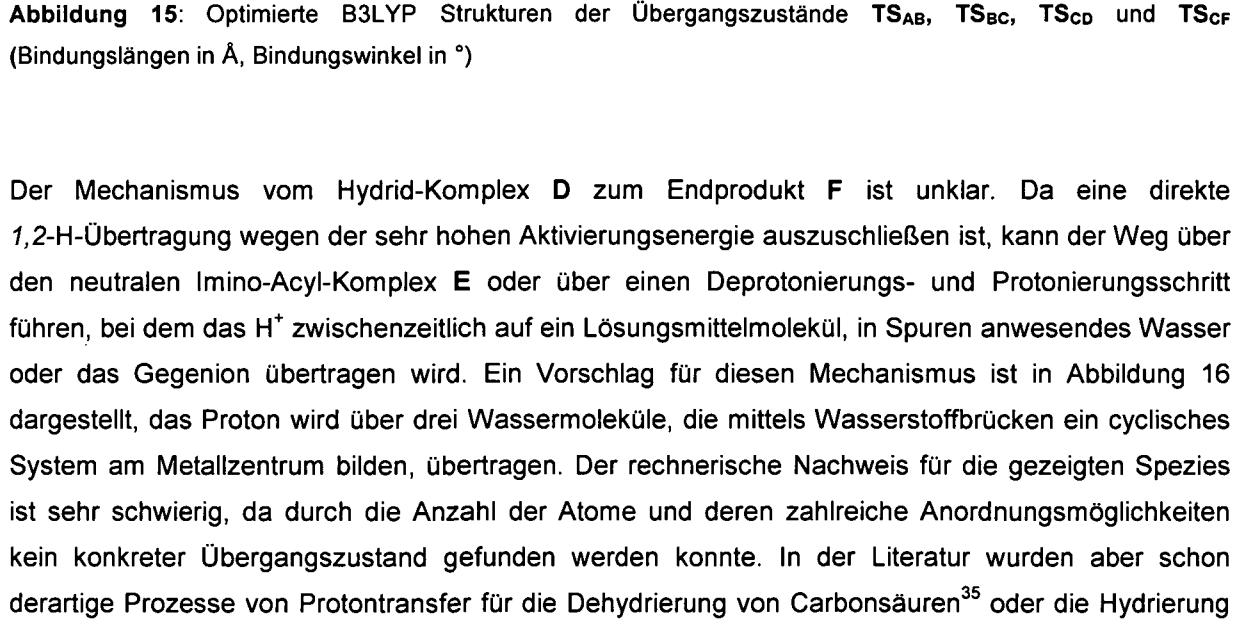
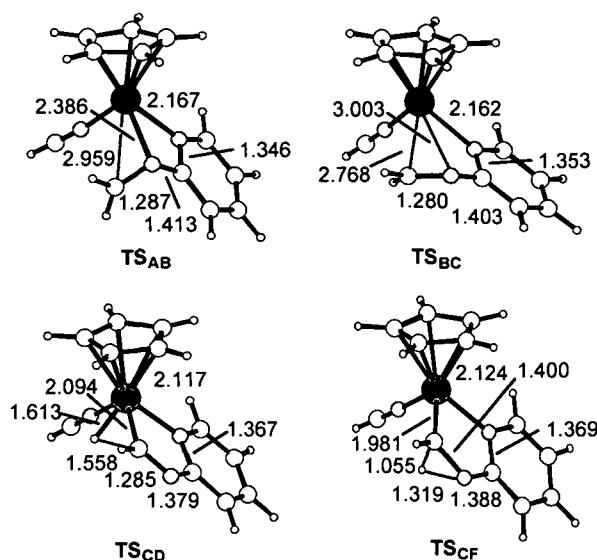
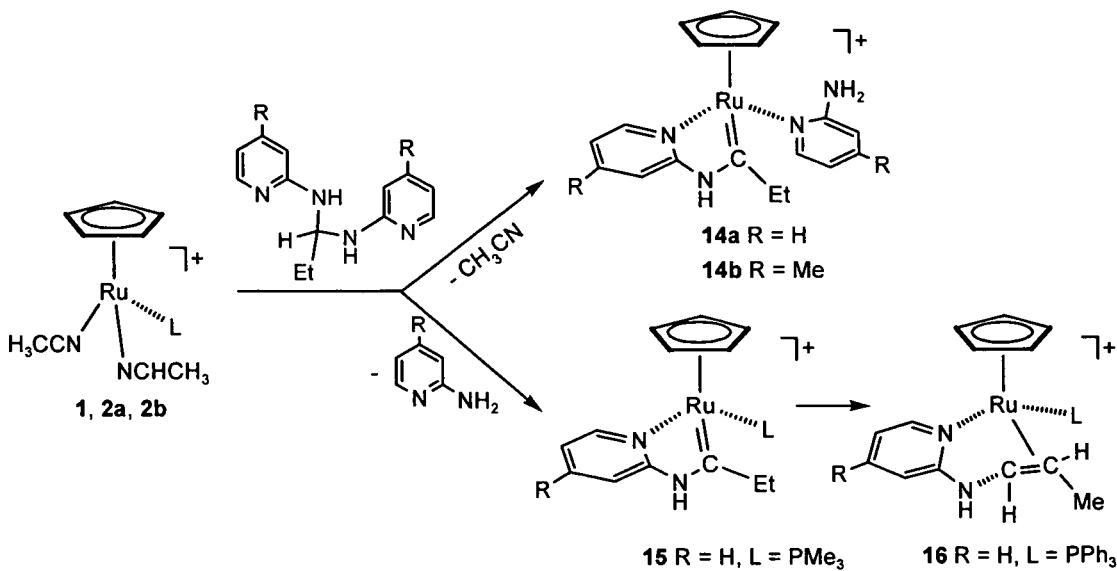


Abbildung 16: Reaktionsweg durch Protonentransfer über drei Wassermoleküle

1.3.3 Cyclische Aminocarbene aus Aminalen

Die Synthese von cyclischen Aminocarbenen aus den Precursorkomplexen **1**, **2** und **5** ist nicht nur auf die Verwendung von Iminen beschränkt, auch Aminale reagieren mit den RuCpL und RuTpL-Fragmenten zu den entsprechenden Carbenen. Die verwendeten Aminale *N,N'*-bis-(2-Pyridyl)-1,1-Propandiamin (py-NHCH(Et)NH-py) und *N,N'*-bis-(2-Picolyl)-1,1-Propandiamin (pyMe-NHCH(Et)NH-pyMe) sind aus Propionaldehyd und 2 Äquivalenten 2-Aminopyridin (apy) bzw. 2-Amino-4-picolin (apic) in Anwesenheit von Molekularsieb leicht zugänglich und wurden quantitativ erhalten. Sie reagieren mit **1** bei Raumtemperatur zu den roten, kationischen Aminocarbenkomplexen $[\text{RuCp}(\text{py-NH}_2)(=\text{C}(\text{NH-py})\text{Et})\text{PF}_6]$ (**14a**) und $[\text{RuCp}(\text{pyMe-NH}_2)(=\text{C}(\text{NH-pyMe})\text{Et})\text{PF}_6]$ (**14b**). Es ist wahrscheinlich, dass die verwendeten Aminale in Lösung zu den entsprechenden Iminen und Aminen rückreagieren. Das freigesetzte apy bzw. apic besetzt dann zusätzlich zum Bidentat-Carbenliganden die dritte Koordinationsstelle am Metallzentrum. Verwendet man **2a** als Ausgangsstoff, so wird als Produkt unter Abspaltung von Pyridin ebenfalls das Carben $[\text{RuCp}(\text{PMe}_3)(=\text{C}(\text{NH-py})\text{Et})\text{PF}_6]$ (**15**) erhalten.



Die Reaktion mit **2b** allerdings endet nicht wie bei **1** und **2a** beim Carben, sondern es erfolgt eine weitere Umformung zum Olefinkomplex **16**. Diese Form der Umlagerung ist vor allem für Elektronenmangel-Carbenverbindungen bekannt³⁷. Mit dem Imin py-N=CHPh konnte diese Weiterreaktion nicht beobachtet werden, auch nicht in Anwesenheit von zugesetztem apy. Bei all diesen Reaktionen spielen C-H und C-N-Aktivierungen eine Rolle. Alle Verbindungen wurden durch ¹H, ¹³C {¹H} und ³¹P {¹H} NMR Spektroskopie sowie Elementaranalysen charakterisiert. Die Protonenspektren von **14a** und **14b**, zeigen das typische breite Singulett des NH-Protons bei 12.09 und 12.70 ppm, die entsprechenden Signale von **15** und **16** sind allerdings im NMR Spektrum nicht sichtbar. Möglicherweise wurden die Protonen im deuterierten Lösungsmittel quantitativ gegen Deuterium ausgetauscht. Im ¹³C {¹H} Spektrum ist bei den Carbenkomplexen vor allem das

Ru=C-Signal zwischen 276.6 und 280.4 ppm charakteristisch. Beim Olefinkomplex **16** kommen die Protonen der Doppelbindung als Duplett und Multiplett bei 3.58 und 1.29 ppm, die Kohlenstoffatome bilden durch die Kopplung mit dem Phosphor schmale Doublets bei 63.9 und 79.5 ppm, die Methylgruppe eines bei 21.5 ppm. Von der Verbindung **16** existiert zusätzlich eine Einkristallstruktur.

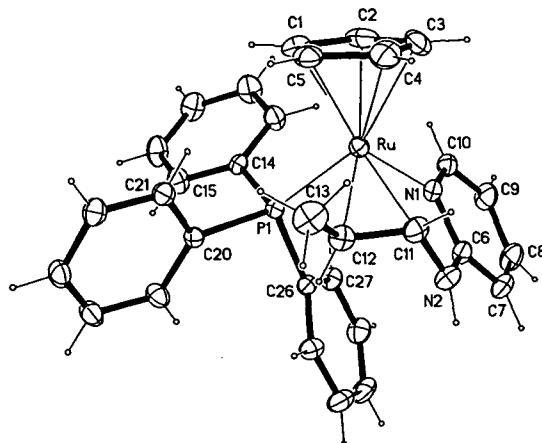
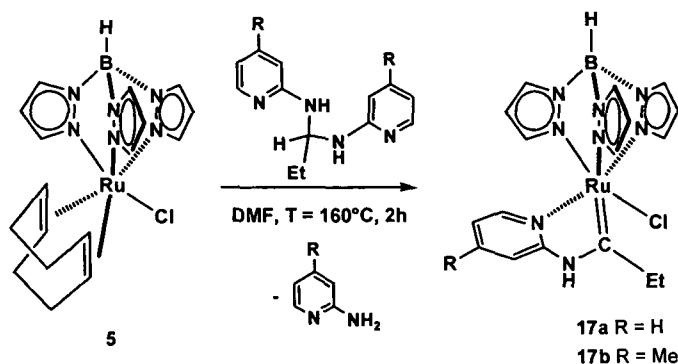


Abbildung 17: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)(\text{py}-\text{NH}-\eta^2\text{N},\text{N}'-\text{py}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Me})]^+$ (**16**) (PF_6^- weggelassen), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru-C(1-5)av 2.224(4), Ru-N(1) 2.122(2), Ru-P(1) 2.348(4), Ru-C(11) 2.171(3), Ru-C(12) 2.272(3), C(11)-C(12) 1.383(5), C(12)-C(13) 1.513(5), N(1)-Ru-C(11) 76.1(1), C(11)-Ru-C(12) 36.2(1).

Die Länge der Bindung zwischen den Olefinkohlenstoffatomen C(11) und C(12) entspricht mit 1.383(5) Å genau einer C=C-Doppelbindung, jene zwischen C(12) und der benachbarten Methylgruppe mit 1.513(5) Å der einer C-C-Einfachbindung. Der Winkel zwischen C(11)-Ru-C(12) ist mit 36.2(1)° sehr spitz.

Auch mit dem Ruthenium-Tp-Ausgangsstoff **5** gelingt die Reaktion zum Carben mit beiden eingesetzten Aminalen. Man erhält die beiden Produkte in DMF unter Rückfluß, das freiwerdende Aminopyridin wird bei der Aufarbeitung chromatographisch entfernt.



Die Verbindungen $[\text{RuTp}(\text{=C}(\text{NH-py})\text{Et})\text{Cl}]$ (**17a**) und $[\text{RuTp}(\text{=C}(\text{NH-py})\text{Et})\text{Cl}]$ (**17b**) wurden durch ^1H , ^{13}C { ^1H } und ^{31}P { ^1H } NMR Spektroskopie sowie Elementaranalysen charakterisiert. Von **17a** konnte allerdings kein ^{13}C { ^1H } -Spektrum erhalten werden, da der Komplex in allen gängigen deuterierten Lösungsmitteln zu wenig löslich war.

1.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse bestätigen, dass, wie in ersten DFT-Rechnungen gezeigt, tatsächlich erstmalig eine einfache Umformung von Imin- und Aminalliganden zu cyclischen Aminocarbenen am Ruthenium-Metallzentrum möglich ist. Sowohl mit RuCp- als auch RuTp- Fragmenten als Ausgangsstoffen konnte die einfache Reaktion aus den leicht zugänglichen Liganden durchgeführt werden und so eine neue Synthese für heteroatomstabilisierte koordinierte Carbene gefunden werden, die die Verwendung der bisher bekannten Reagentien, wie etwa Diazoalkanen, umgeht. Zusammenfassend soll eine Zusammenstellung der entscheidenden Faktoren für die Umsetzung zu den entsprechenden Carbenkomplexen gegeben werden.

- (i) Die Reaktion der Ruthenium-Precursor mit den verwendeten Imin- und Aminalliganden führt nur dann zur Carbenbildung, wenn der Coligand L am Metallzentrum nicht zu groß und ein nur mäßig starker π -Akzeptor ist. Ist dies nicht der Fall, so erhält man als Endprodukt $\kappa^2\text{-N,N'}$ -koordinierte Imine.
- (ii) Die Umsetzung gelingt nur mit Bidentalliganden des Typs py-N=CHR, mit Monodentaten des Typs R-N=CHR' konnten keine definierbaren Produkte erzielt werden. Die Koordination der Pyridingruppe scheint also als einleitender Schritt für die Reaktion entscheidend zu sein.
- (iii) Die Größe und Beschaffenheit des Restes R der Liganden py-N=CHR hat keinen Einfluß auf die Umlagerung.
- (iv) Die Entspannung des Ringsystems N-Ru-N-C scheint eine treibende Kraft für die Carbenbildung zu sein. Der so erhaltene Fünfring N-Ru-C-N-C bildet durch Interaktion mit dem koordinierten Pyridin gleichsam einen 10π -Elektronen-Metallazyklus, der durch die aromatische Stabilisierung das Endprodukt Carbenkomplex begünstigt. Mit dem von vorneherein um ein Kohlenstoffatom größeren Imin py-CH₂-N=CHPh erhielt man eine $\kappa^2\text{-N,N'}$ -Koordination.
- (v) Alle Produkte entstanden in guten Ausbeuten bei Raumtemperatur mit Ausnahme von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ als Ausgangsstoff, der erst bei einer Reaktionstemperatur von $T = 60^\circ\text{C}$ eine vollständige Umsetzung zuließ.

2 2-Aminopyridin als Ligand

2.1 Ausgangsverbindungen

Zur Synthese der Verbindungen mit 2-Aminopyridin und deren Folgeprodukte wurden die bereits in Abschnitt 1.1 vorgestellten Halbsandwich-Ausgangskomplexe $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (1), $[\text{RuCp}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (2a), $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (2b), $[\text{RuCp}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (4) und $[\text{RuTp}(\text{COD})\text{Cl}]$ (5) mit den entsprechenden RuCp- und RuTp-Fragmenten verwendet. Zusätzlich wurde der bereits 1966 von G. Wilkinson erstmals synthetisierte 16-Elektronenkomplex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (33) eingesetzt. Dieser ist durch einfache Umsetzung von $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und einem großen Überschub von Triphenylphosphin zugänglich und stellt durch Substitution einer oder mehrerer PPh_3 -Gruppen zusätzliche Koordinationsstellen zur Verfügung.

2.2 Koordinationsmöglichkeiten von 2-Aminopyridin

2.2.1 Allgemeines

Chelatliganden, die bei der Koordination mit dem Metallzentrum verspannte Ringsysteme wie Vierringe ausbilden, können durch ihre Hemilabilität *in situ* freie Koordinationsstellen schaffen, um mit neuen Substraten weiterzureagieren. Ein derartiges Beispiel ist etwa 2-Aminopyridin (apy), das durch beide freien Elektronenpaare der Stickstoffatome Bindungen ausbilden kann und somit ein verspanntes System des Typs M-N-C-N ausbildet (Abbildung 18, A), in dem vor allem die Bindung zwischen dem Metallatom M und der NH_2 -Gruppe durch den Angriff von z.B. Alkinen wiederum leicht geöffnet werden kann. Dadurch können als Endprodukte Vinyliden- oder cyclische Aminocarbenkomplexe³⁸ erhalten werden. Bisher sind aber Verbindungen, die κ^2 -koordiniertes apy beinhalten, nicht bekannt, es existieren aber zahlreiche Komplexe mit einem deprotonierten κ^2 -apy (dapy) als Ligand.³⁹

Durch die große Spannung in einem Ringsystem wie in A ist aber die Ausbildung von Fünfringen bevorzugt, die durch Brücken zweier Metallatome, also einer Bindung zwischen dem Pyridinstickstoff und einem Zentralatom und einer zwischen dem Stickstoffatom der Aminogruppe und dem zweiten Zentralatom entstehen können.⁴⁰ Dabei sind Komplexe mit oder ohne Metall-Metall-Bindung (B, B') möglich.

Auch nicht chelatisierende Koordination, also nur über ein Stickstoffatom oder das π -System des Pyridinringes ist möglich.

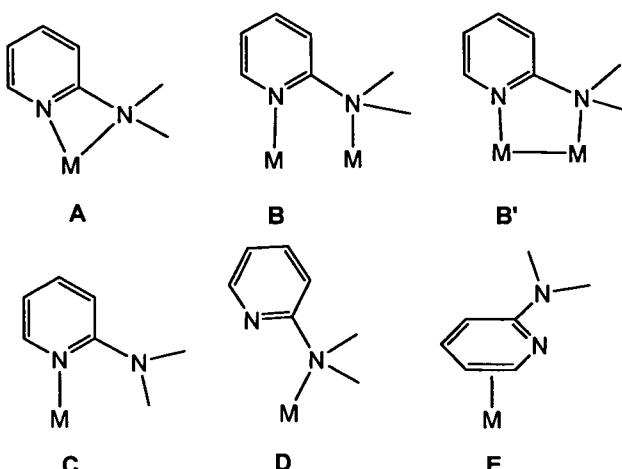


Abbildung 18: Koordinationsmöglichkeiten von 2-Aminopyridin an ein Metallzentrum

Eine κ^1 -Bindung nur über ein Stickstoffatom ist theoretisch sowohl über jenes des Pyridinringes (C) als auch der Aminogruppe (D) möglich. Es findet aber fast immer eine Koordination über den Pyridinstickstoff statt, und das meist nur, wenn keine η^6 -Koordination des gesamten Ringes an das Metallzentrum möglich ist. Ein typisches Beispiel für diesen Fall sind planare Platin(II)-Komplexe.⁴¹ Für die Koordination über die Aminogruppe sind keine Beispiele bekannt, dies wäre nur denkbar, wenn ein Zugang über den Pyridinstickstoff sterisch stark gehindert wäre. Die Variante der Koordination über das π -System (E) ist für Pyridin und einige substituierte Pyridine⁴² bekannt, aber noch nicht für apy.

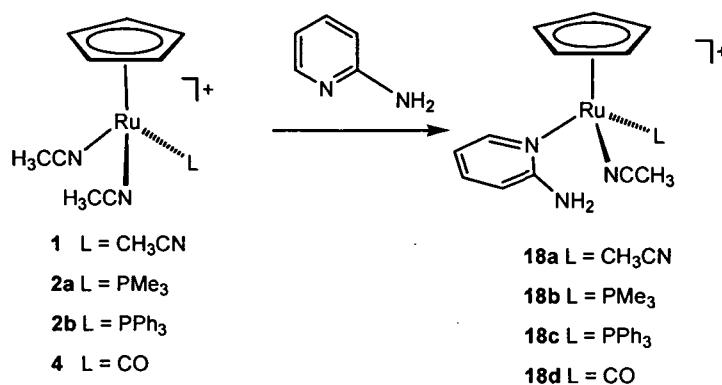
Apy und einige Derivate davon wurden mit verschiedenen Rutheniumfragmenten umgesetzt. Dies sollte zur näheren Untersuchung der verschiedenen bevorzugten Koordinationsmöglichkeiten und damit zu einem besseren Verständnis der chemischen Eigenschaften der in den Reaktionen beteiligten drei Stickstoffatome, die unter anderem durch unterschiedliche Hybridisierungen (sp -N von CH_3CN , sp^2 -N von Pyridin und sp^3 / sp^2 -N der Aminogruppe) charakterisiert sind, beitragen.

2.2.2 Koordination an RuCp-Fragmente

2.2.2.1 κ^1 – Koordination

Die Umsetzung von **1** mit einer äquimolaren Menge von apy ergibt nach 4h bei RT in guten Ausbeuten den Komplex $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\kappa^1\text{-N-apy})]\text{PF}_6$ (**18a**). Die Verbindung ist als Feststoff und in Lösung sehr lufotempfindlich. Im ^1H NMR Spektrum zeigt der Vergleich der Integrale der Acetonitrilgruppe mit jenen der restlichen Liganden eindeutig eine κ^1 -Koordination von apy. Die κ^1 -Koordination eines einzigen apy-Liganden an **1** ist nicht unbedingt zu erwarten.

So führt etwa die Umsetzung mit Pyridin unter identen Reaktionsbedingungen zu einem Gemisch aus Produkten der Art $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_{3-n}(\kappa^1\text{-py})_n]\text{PF}_6$, selbst wenn nur ein Äquivalent Pyridin verwendet wird. Nur bei substituierten Pyridinderivaten wie z.B. 2-Methylpyridin (mepy) kann der entsprechende Monopyridin-Komplex $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\kappa^1\text{-mepy})]\text{PF}_6$ sauber isoliert werden, der jedoch leicht weiter zur η^6 -koordinierten Sandwichverbindung $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-mepy})]\text{PF}_6$ umlagert.⁴³ Die Umsetzung mit einem Äquivalent apy wurde auch mit den Ausgangsverbindungen **2a**, **2b** und **4** durchgeführt. Auch hier wurden jeweils die entsprechenden Verbindungen $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L})(\kappa^1\text{-N-apy})]\text{PF}_6$ (**18b-d**) in guten Ausbeuten isoliert.



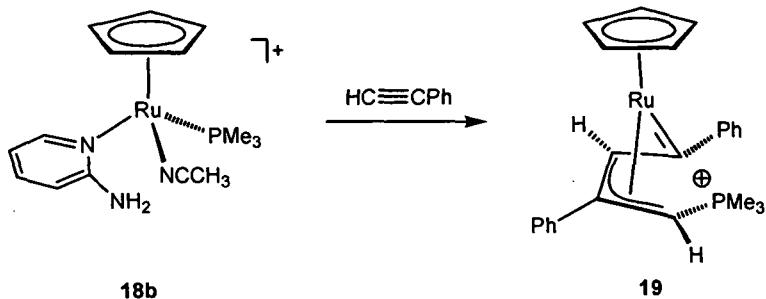
In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **18a-d** finden sich die Signale der Acetonitrilgruppen zwischen 2.11 und 2.66 ppm und jene der Cp-Ringe zwischen 4.40 bis 5.23 ppm. Alle zeigen kaum Verschiebungen gegenüber den jeweiligen Ausgangsverbindungen. Im Fall von L = PMe₃ oder PPh₃ können diese Peaks zum Duplett aufgespalten sein. Charakteristisch sind die breiten Singulets zwischen 5.64 und 6.15 ppm, die den Aminogruppen des koordinierten apy zuzuordnen sind und gegenüber freiem apy (~ 4.2 ppm) deutlich ins Tieffeld verschoben sind. Die Protonen des Pyridinrings erscheinen stark aufgespalten immer in der Reihenfolge Py⁶ (8.24 bis 8.47 ppm), Py⁴ (7.46 bis 7.54 ppm), Py³ (6.54 bis 6.80 ppm) und Py⁵ (6.37 bis 6.60 ppm).

In den ¹³C {¹H} Spektren ist die Reihenfolge der Kohlenstoffatome des Pyridinrings Py², Py⁶, Py⁴, Py³ und Py⁵, die Signale erstrecken sich über den Bereich von etwa 162 bis 110 ppm. Die ein Singulett bzw. schmales Duplett erzeugenden fünf Kohlenstoffe des Cp-Ringes kommen zwischen 68.7 und 83.5 ppm, die Verschiebung ist wie in den Protonenspektren hauptsächlich vom Coliganden L abhängig.

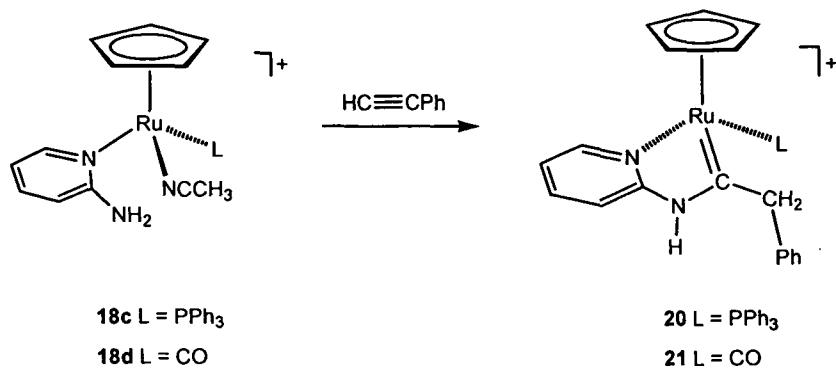
2.2.2.2 Reaktion mit Alkinen

Wie schon in Abschnitt 1.2.1 erwähnt, kann die Umsetzung von Alkinen mit Komplexen mit hemilabilen Chelatliganden bzw. freien Koordinationsstellen zur Synthese von cyclischen Aminocarbenen führen. Dabei spielen Vinylidenkomplexe als Zwischenprodukte eine entscheidende Rolle. Durch den Angriff eines Nukleophils, in diesem Fall der Aminogruppe des κ^1 -koordinierten apy an das α -Kohlenstoffatom können Fischer-Carbene als Endprodukte erhalten werden.

Die Verbindungen **18a-d** wurden also alle mit Phenylacetylen $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ als einfachem, terminalem Alkin umgesetzt, wobei sich je nach Coligand L drastische Unterschiede in der Art der Folgereaktion ergaben. Bei der Reaktion mit **18a** entstand nicht der zu erwartende Zielkomplex $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})(=\text{C}(\text{CH}_2)\text{PhNH-py})]\text{PF}_6$, sondern eine Mischung diverser organischer Produkte, wie z.B. substituierte Benzolderivate aus katalytisch verlaufenden Cyclotrimerisierungreaktionen. Auch mit **18b** als Ausgangssubstanz wurde nicht das erwartete Produkt, sondern unter quantitativer Abspaltung von apy der bereits bekannte dunkelviolette η^3 -Allylcarbenkomplex $[\text{RuCp}(=\text{C}(\text{Ph})(\eta^3\text{-CHC}(\text{Ph})\text{CHPM}_3)]\text{PF}_6$ (**19**) isoliert. Die mechanistischen Aspekte dieser Umlagerung sind literaturbekannt.⁴⁴



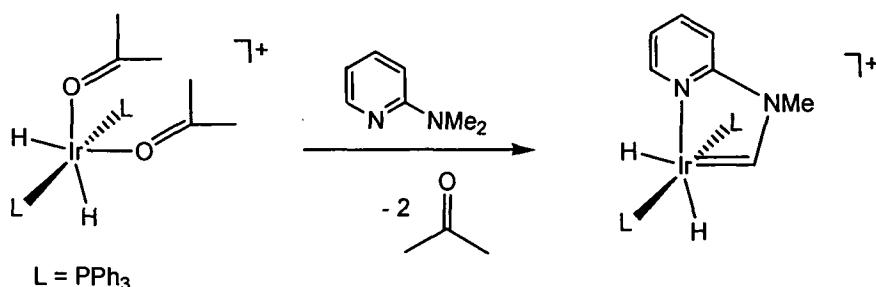
Ist der Coligand jedoch $\text{L} = \text{PPh}_3$ (**18c**) oder CO (**18d**), so konnten durch die Reaktion mit $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ die cyclischen Aminocarbenverbindungen $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)(=\text{C}(\text{CH}_2)\text{PhNH-py})]\text{PF}_6$ (**20**) und $[\text{RuCp}(\text{CO})(=\text{C}(\text{CH}_2)\text{PhNH-py})]\text{PF}_6$ (**21**) in 78 und 84% Ausbeuten synthetisiert werden. Im Gegensatz zu den beiden vorher beschriebenen Reaktionen mit **18a** und **18b** bleibt hier apy über das Stickstoffatom des Pyridins koordiniert und stabilisiert durch dessen chelatisierenden Effekt nach Deprotonierung ein Carben vom Fischer-Typ. Man kann davon ausgehen, dass Vinylidene als wichtige Intermediate auftreten, diese konnten jedoch spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.



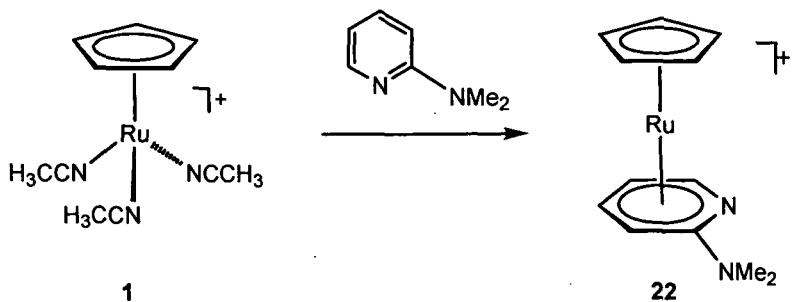
Die Carbenkomplexe sind als Feststoff und in Lösung luftstabil und im Gegensatz zu den gelben Ausgangsstoffen dunkelrot bis braun. Sie entsprechen den in Kapitel 1.3.2 beschriebenen Aminocarbenverbindungen und wurden ebenfalls mittels ^1H , ^{13}C { ^1H } und ^{31}P NMR Spektroskopie, sowie durch Elementaranalysen vollständig charakterisiert. Die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms der $\text{Ru}=\text{C}$ -Doppelbindung beträgt für **20** 275.7 und für **21** 275.9 ppm und ist ein eindeutiger Hinweis auf die Umlagerung zum Carben. Ebenfalls charakteristisch dafür ist das weit ins Tieffeld verschobene Proton der NH -Gruppe. Dieses konnte jedoch nur für die Verbindung **20** gefunden werden und liegt bei 12.09 ppm. Die Protonen der CH_2 -Gruppe kommen getrennt in einem Bereich von 4.57 bis 5.17 ppm und haben Kopplungskonstanten von 12.2 bis 16.1 Hz. Alle weiteren Signale entsprechen jenen der schon charakterisierten Verbindungen.

2.2.2.3 η^6 – Koordination

Crabtree *et al.* berichten von der Umlagerung von 2-*N,N*-Dimethylaminopyridin (py-NMe₂) am Ausgangskomplex $[\text{IrH}_2(\text{OCMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ zu einem cyclischen Aminocarben des Typs $[\text{IrH}_2(=\text{CHN}(\text{Me})\text{py})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ ²⁷ Die Reaktion erfolgt über eine zweifache C-H-Aktivierung unter Freisetzung von 2 Äquivalenten Aceton bei Raumtemperatur mit 78% Ausbeute.



Es wurde in Analogie dazu versucht, die Reaktion mit **1** als Precursor nachzuvollziehen. Man erhält jedoch bei der Zugabe von py-NMe₂ zu einer Lösung von **1** rasch und quantitativ den farblosen π -Komplex $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-py-NMe}_2)]\text{PF}_6$ (**22**) unter Freisetzung aller drei Acetonitrilliganden.



Diese Umlagerung ist von Pyridinderivaten wie 2-Methylpyridin (mepy) oder 2,4,6-Trimethylpyridin bekannt, da hier die Bindung über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs durch die Methylreste sterisch gehindert zu sein scheint. Die ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegen eindeutig die Bildung des η^6 -koordinierten py-NMe₂ an das Metallzentrum.

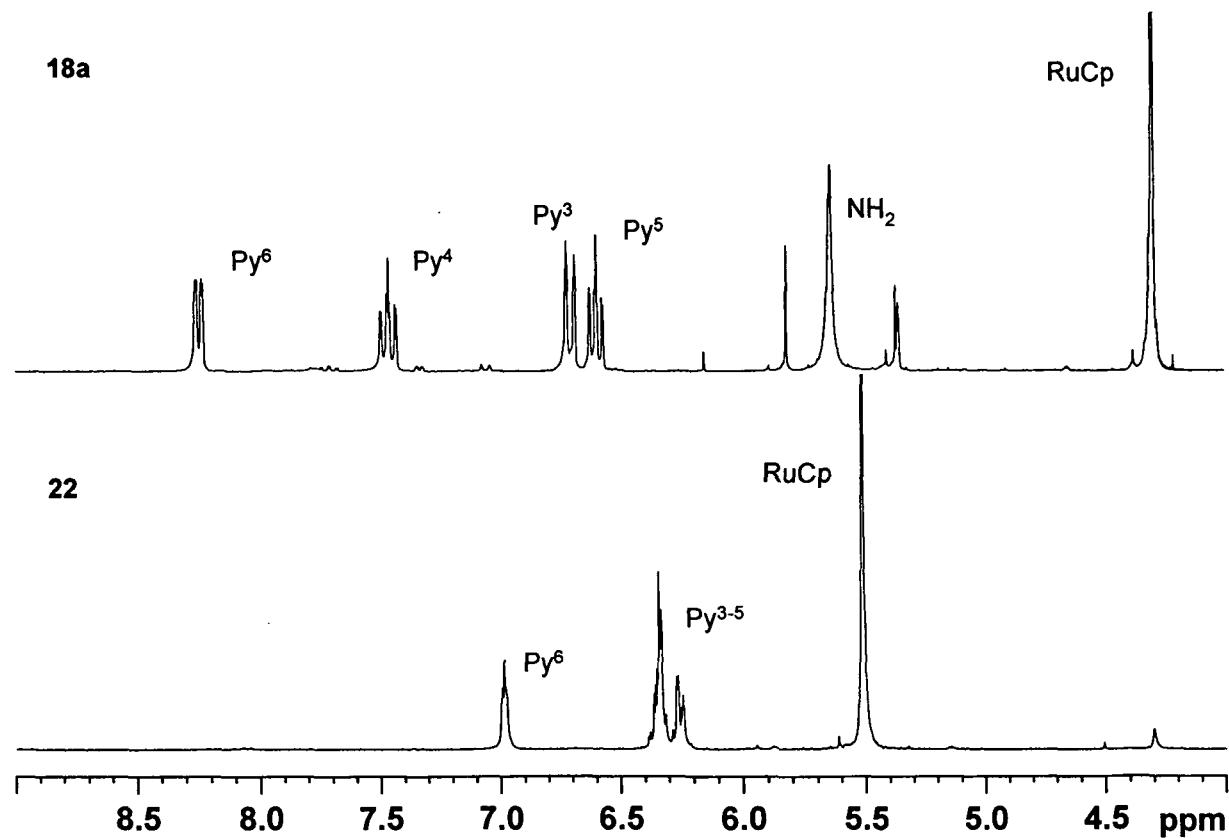


Abbildung 19: Ausschnitt aus den Protonenspektren von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\kappa^1\text{-N-apy})]\text{PF}_6$ (18a) und $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-py-NMe}_2)]\text{PF}_6$ (22)

Im Protonenspektrum ist die Verschiebung des Singulets der fünf Wasserstoffatome des Cp-Ringes besonders charakteristisch. Durch die η^6 -Koordination wird dieses gegenüber dem Ausgangskomplex 1 (4.23 ppm) und auch der Verbindung 18a, bei der apy κ^1 -gebunden ist (4.40 ppm), deutlich ins Tieffeld verschoben (5.51 ppm). Die umgekehrte Tendenz beim Vergleich zwischen 18a und 22 zeigen die Signale der Pyridinwasserstoffe, die für 18a zwischen 6.60 und 8.24 ppm, für 22 aber

zwischen 6.22 und 6.99 ppm erscheinen. Das Singulett bei 5.64 ppm der Verbindung **18a** entspricht den beiden Protonen der Aminogruppe von apy. Auch die entsprechenden Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum weisen die analoge, systematische Verschiebung auf.

Von der Verbindung wurden zudem durch Etherdiffusion in eine Acetonlösung farblose Kristalle erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Soweit bekannt ist dies die erste Röntgenstruktur eines η^6 -koordinierten Pyridin- oder Aminopyridinringes. Ein ORTEP-Plot von **22** ist in Abbildung 20 dargestellt.

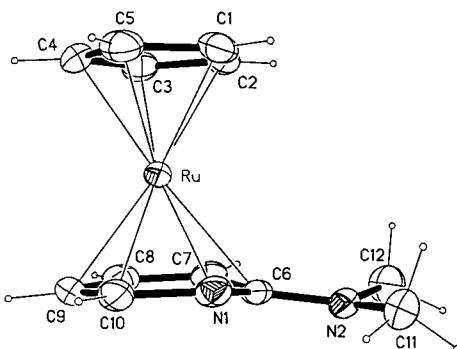


Abbildung 20: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-py-NMe}_2)]\text{PF}_6$ (**22**) (PF_6^- weggelassen), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$): Ru-C(1-5)_{av} 2.179(2), Ru-C(6) 2.350(2), Ru-C(7) 2.202(2), Ru-C(8) 2.195(2), Ru-C(9) 2.214(2), Ru-C(10) 2.179(2), Ru-N(1) 2.228(2), C(6)-C(7) 1.430(3), C(6)-N(1) 1.382(2), C(6)-N(2) 1.335(2), C(10)-N(1) 1.377(3), C(11)-N(2) 1.454(3), C(12)-N(2) 1.460(3).

Bei Betrachtung der Struktur fällt besonders auf, dass das *ipso*-Kohlenstoffatom C(6) des py-NMe₂-Liganden signifikant aus der Ebene des aromatischen Rings herausragt. Es zeigt bezogen auf das RuCp-Fragment um 0.181 (3) Å aus der aromatischen Ebene heraus, dies entspricht einem Knick von 15°. Der Winkel zwischen der planaren Ebene des Pyridinliganden und jener, die von N(1)-C(7)-C(6)-N(2) eingeschlossen wird, beträgt 11.5 (2)°. Für das Auftreten dieses Effekts sind in der Literatur bereits einige Beispiele bekannt.⁴⁵ Zudem wurde durch DFT-Rechnungen die entsprechende Struktur bestätigt (Abbildung 21).

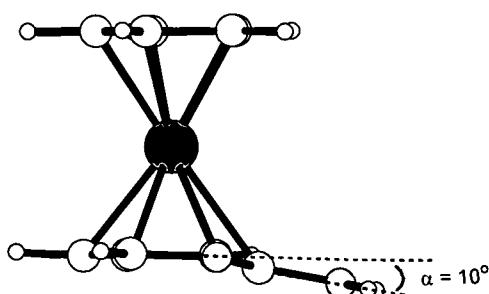
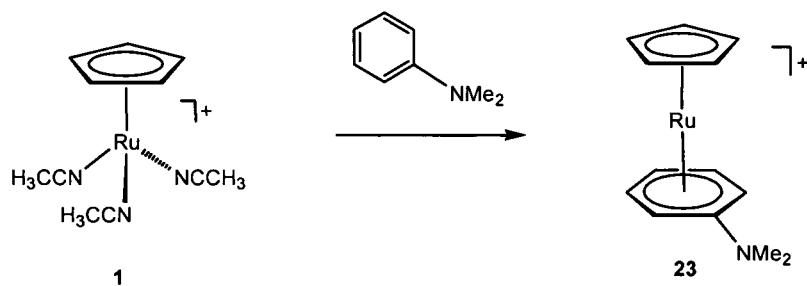


Abbildung 21: Optimierte DFT/B3LYP Geometrie von $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-py-NH}_2)]^+$

Ein Grund für die Verzerrung des η^6 -koordinierten Ringsystems ist möglicherweise, dass die überschüssige π -Elektronendichte, die durch den π -Donorliganden NR_2 beigesteuert wird, auf diese Art kompensiert werden kann. Zum Vergleich wurde die Reaktion mit *N,N*-Dimethylanilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NMe}_2$) unter den gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt und es konnte auch in diesem Fall laut ^1H und ^{13}C { ^1H } NMR-Spektren die entsprechende farblose Verbindung $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-NMe}_2)]\text{PF}_6$ (23) isoliert werden. Sowohl 22 als auch 23 sind als Feststoff und in Lösung völlig luftstabil.



Die durch Etherdiffusion gezüchteten Einkristalle wurden zur Röntgenstrukturbestimmung herangezogen, und die gemessene Struktur wiederum mit jener aus den theoretischen Berechnungen erhaltenen verglichen (Abbildung 22). Auch hier ist das Ringsystem des η^6 -koordinierten $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NMe}_2$ verzerrt, das Kohlenstoffatom C(6), an dem die Aminogruppe NMe_2 hängt ist von der RuCp-Einheit um $0.125(3)$ Å weggebogen, was zu einem Knick von 10° in der Ebene des Anilins führt. Der Winkel zwischen der planaren Ebene des Phenylliganden und jener, die von C(7)-C(11)-C(6)-N(1) eingeschlossen wird, beträgt $6.4(2)^\circ$.

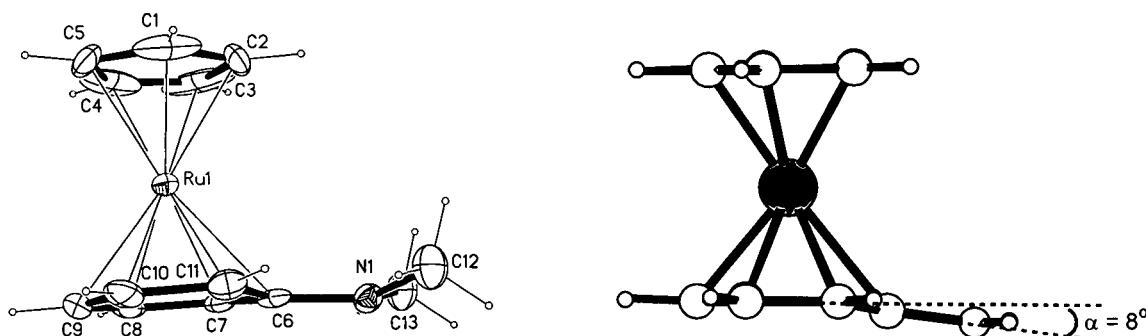
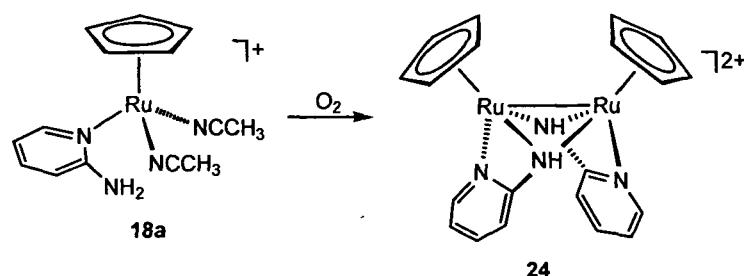


Abbildung 22: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-NMe}_2)]\text{PF}_6$ (23) (PF_6^- weggelassen, nur der erste der beiden kristallographisch unabhängigen Komplexe wird gezeigt), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru-C(1-5)_{av} 2.167(7), Ru-C(6) 2.344(4), Ru-C(7) 2.215(5), Ru-C(8) 2.194(6), Ru-C(9) 2.221(5), Ru-C(10) 2.212(6), Ru-C(11) 2.223(5), C(6)-N(1) 1.368(6), C(12)-N(1) 1.460(7), C(13)-N(1) 1.446(7), C(6)-C(7) 1.414(8), C(6)-C(11) 1.444(7), C(7)-C(8) 1.402(8), C(8)-C(9) 1.389(9), C(9)-C(10) 1.417(10), C(10)-C(11) 1.425(8) und optimierte DFT/B3LYP Geometrie von $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2)]^+$.

Die DFT-Rechnungen bestätigen in beiden Fällen die Annahme, dass das Auftreten der Verzerrung des Ringsystems nur durch rein elektronische Effekte bedingt ist und nicht ein sich im Kristall zeigendes Packungssphänomen ist. Die Übereinstimmung der Bindungslängen und -winkel aus den theoretischen Berechnungen mit jenen der experimentellen Daten ist sehr gut.

2.2.2.4 Bildung von $[\text{RuCp}(\mu^3\text{-dapy})]_2^{2+}$

Wie schon erwähnt, ist die Verbindung **18a** sehr luftempfindlich und ändert vor allem in Lösung sehr rasch die Farbe von gelb nach dunkelgrün. Durch gezieltes Oxidieren durch Einblasen von Luft konnte die durch ^1H und ^{13}C -NMR-Messungen und Elementaranalyse identifizierte, saubere dimere Verbindung $[\text{RuCp}(\mu^3\text{-dapy})]^{2+}$ (**24**) in 84% Ausbeute isoliert werden (dapy = deprotoniertes apv).



Im Protonenspektrum sieht man, dass das Cp-Signal der symmetrischen Verbindung im Vergleich zur Ausgangsverbindung **18a** um 1.61 ppm ins Tieffeld nach 6.01 ppm verschoben ist. Dies spricht für eine Oxidationsstufe der Rutheniumzentren größer als + II. Die NH-Protonen ergeben ein breites Singulett bei 11.75 ppm. Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum zeigt das Signal bei 91.0 ppm, das den fünf Kohlenstoffatomen des Cp-Ringsystems entspricht, die deutliche Verschiebung ins Tieffeld. Die Hinweise aus den gemessenen Spektren, zusammen mit der diamagnetischen Natur und die dunkelgrüne Farbe des Komplexes **24** legen den Schluß nahe, dass dieses Dimer eine Metall-Metall-Bindung zwischen zwei Ru(III)-Zentren enthält. Sie ist durch ein brückendes, deprotoniertes apy charakterisiert. Es wurden Kristalle gezüchtet, deren Röntgenstrukturanalyse die vorgeschlagene Struktur bestätigte. Einen ORTEP-Plot zusammen mit wichtigen Bindungslängen und –winkeln der Verbindung **24** zeigt Abbildung 23.

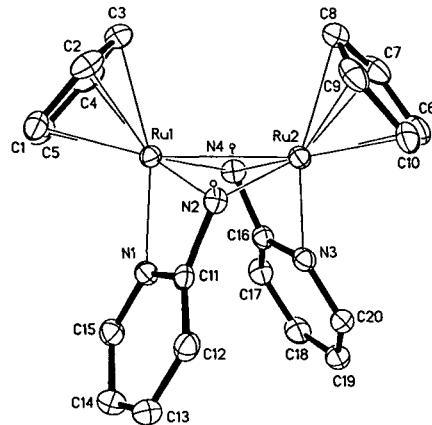
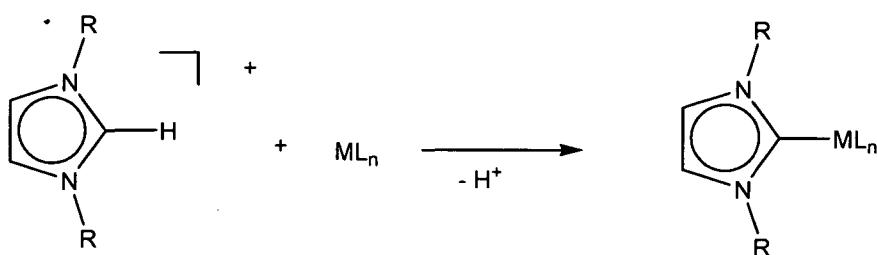


Abbildung 23: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\mu^3\text{-dapy})]_2^{2+}$ (24) (PF_6^- weggelassen), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru(1)-C(1-5)_{av} 2.197(2), Ru(2)-C(6-10)_{av} 2.203(2), Ru(1)-Ru(2) 2.652(1), Ru(1)-N(1) 2.105(2), Ru(1)-N(2) 2.071(2), Ru(2)-N(3) 2.091(2), Ru(2)-N(4) 2.087(2), N(1)-Ru(1)-N(2) 63.9(1), N(3)-Ru(2)-N(4) 63.9(1), Ru(1)-N(2)-Ru(2) 79.9(1), Ru(1)-N(4)-Ru(2) 79.3(1), N(2)-Ru(1)-N(4) 93.4(1), N(2)-Ru(2)-N(4) 93.2(1).

Die Cp-Liganden der Verbindung stehen in gegenseitiger *cis*-Konfiguration. Apy wurde während der Reaktion deprotoniert und fungiert nun sowohl als κ^2N,N' -chelatisierender, als auch μ_3 -brückender Ligand. Das Grundgerüst des Dimers bildet ein Viererring aus Ru-N-Ru-N, die Winkel, die N(2)-Ru(1)-N(4) und N(2)-Ru(2)-N(4) einschließen, betragen 93.4(1) und 93.2(1)°. Der Ring ist also sehr symmetrisch. Der Abstand zwischen den beiden Metallzentren Ru(1)-Ru(2) ist 2.652(1) Å und entspricht jenem einer Metall-Metall-Einfachbindung.⁴⁶ Die beiden dapy-Liganden bilden ebenfalls Viererringe, die durch die Winkel N(1)-Ru(1)-N(2) und N(3)-Ru(2)-N(4) mit je 63.9(1)° gekennzeichnet sind. Zudem ist zu sehen, dass die brückenden NH-Gruppen des Komplexes zu jeweils einem Fluoratom des einen kristallographisch unabhängigen PF_6^- -Oktaeders Wasserstoffbrücken der Form $\text{NH}\cdots\text{F}$ ausbilden ($\text{N}\cdots\text{F} = 2.941(2)$ und $3.052(2)$ Å).

2.2.2.5 Bildung von weiteren Dimeren mit Stickstoffdonoren

Es wurde nun versucht, mit anderen Stickstoffdonoren als Liganden, heteroatomstabilisierte Carbenkomplexe, wie etwa N-Heterocyclische Carbene, zu synthetisieren. Dabei bieten sich etwa substituierte Imidazolderivate, meist Imidazolsalze, an, deren direkte Umlagerung zu Carbenliganden bekannt ist.⁴⁷ Die Koordination an das Metallzentrum erfolgt meist über das C(2)-Atom, eine Metall-Kohlenstoffbindung kann aber in Ausnahmefällen auch über das C(4)-Atom stattfinden.



Zwischenschritte auf dem Weg zur Carbenbildung können dabei sein: (i) die Abstraktion eines Protons durch geeignete Basen, um einen freien Carbenliganden zu schaffen⁴⁸, (ii) direkte Bindung an basische Metallprecursor wie z.B. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OEt})_2]_2$ ⁴⁹ oder (iii) Transmetallierung mit einem Silberkomplex als Zwischenprodukt⁵⁰. Es konnte jedoch durch die Durchführung von DFT-Rechnungen am System der Reaktion der vereinfachten Ausgangsstoffe $[\text{RuCp}(\text{NCH})_3]^+$ und Imidazol (Im) gezeigt werden, dass die Umlagerung vom κ^1 -koordinierten Im zum entsprechenden Produktkomplex, bei dem das C(2)-Atom carbenartig an das Ruthenium bindet, nur eine relative Energie von 3.5 kcal mol benötigt (Abbildung 24).

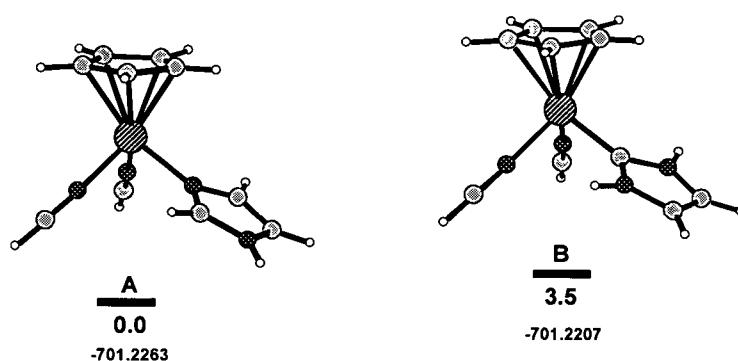
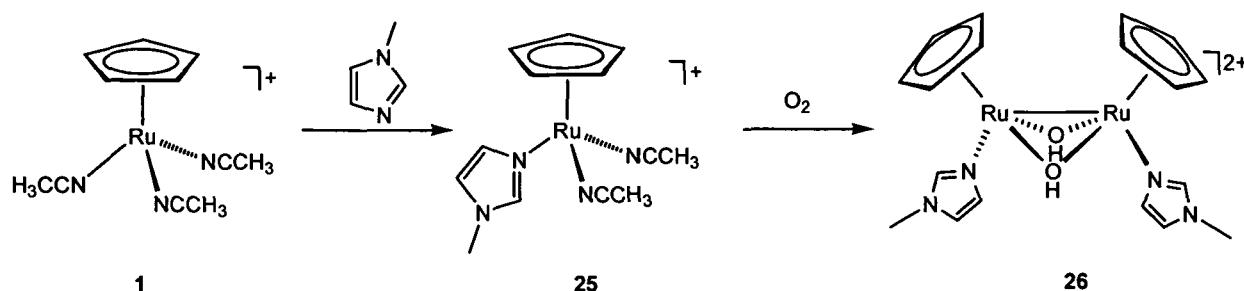


Abbildung 24: Relative Energien (kcal/mol) und optimierte Geometrien für die Umlagerung von $[\text{RuCp}(\kappa^1\text{N-Im})(\text{NCH})_2]^+$ in $[\text{RuCp}(=\text{C}(2)\text{-Im})(\text{NCH})_2]^+$

Es sollte also möglich sein, diese Umformung mit **1** als Precursor auf direktem Weg praktisch nachzuvollziehen. Dazu wurde **1** mit einem Äquivalent *N*-Methylimidazol ($\text{CH}_3\text{-Im}$), im NMR-Rohr in Aceton- d_6 gelöst. Die ^1H NMR-Spektren der erhaltenen Verbindung zeigen jedoch, dass die drei Signale, die jenen der Protonen des Im-Rings entsprechen, nach wie vor vorhanden sind, jedoch gegenüber dem freien Im-Liganden deutlich ins Tieffeld verschoben. Auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum zeigt nicht den zu erwartenden, weit im Tieffeld liegenden Peak, der einem Carben-Kohlenstoffatom entsprechen würde. Das saubere Produkt ist also die Verbindung $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\kappa^1\text{N-Im-CH}_3)]^+$ (**25**) bei dem der Im-Ligand κ^1 über das freie Elektronenpaar des nicht substituierten Stickstoffs an das Zentralatom gebunden ist. Eine Umlagerung zum Carben konnte aber nicht beobachtet werden.

Wegen der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Komplexes **25** konnte dieser nicht isoliert, sondern wurde nur im NMR-Rohrversuch identifiziert werden. Durch gezieltes Oxidieren und Einbringen von Luft in die Acetonlösung von **25** färbte sich diese sofort dunkelgrün, und es konnte die

durch ^1H und ^{13}C { ^1H } NMR-Messungen und Elementaranalyse identifizierte, saubere dimere Verbindung $[\text{RuCp}(\kappa^1\text{N-Im-CH}_3)(\text{OH})_2]_2^{2+}$ (**26**) in 83% Ausbeute isoliert werden.



Der doppelt kationische, diamagnetische Komplex ist durch zwei OH-Brücken, die wohl aus mit der Luft eingebrachtem Wasser entstehen, und eine Metall-Metall-Bindung gekennzeichnet. Im ^1H NMR Spektrum sieht man die beiden Protonen der OH-Gruppen als breites Singulett bei 9.08 ppm. Das Signal, das den fünf bzw. zehn Wasserstoffatomen des Cp-Rings entspricht, ist gegenüber der Vorgängerverbindung **25** von 4.21 auf 5.83 ppm verschoben, auch im ^{13}C {1H} NMR Spektrum zeigt sich diese Tendenz. Hier kommen die Signale bei 68.3 und 91.3 ppm. Dies ist wiederum ein Hinweis darauf, dass sich die vorliegende Oxidationsstufe der Rutheniumzentren auf +III erhöht hat. Von der Verbindung konnten durch Überschichten einer Acetonlösung von **26** mit Pentan auch Kristalle erhalten werden. Die Struktur ist gemeinsam mit ausgewählten Bindungslängen- und winkeln in Abbildung 25 dargestellt.

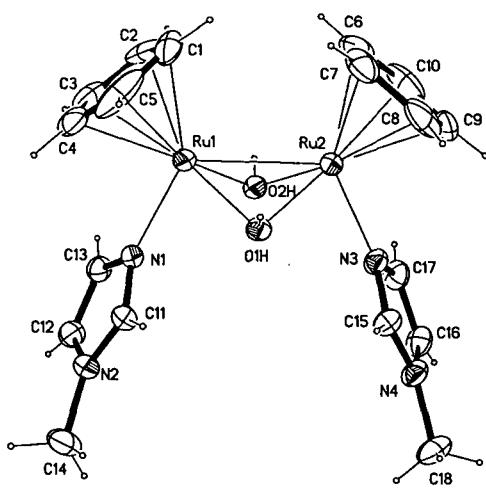
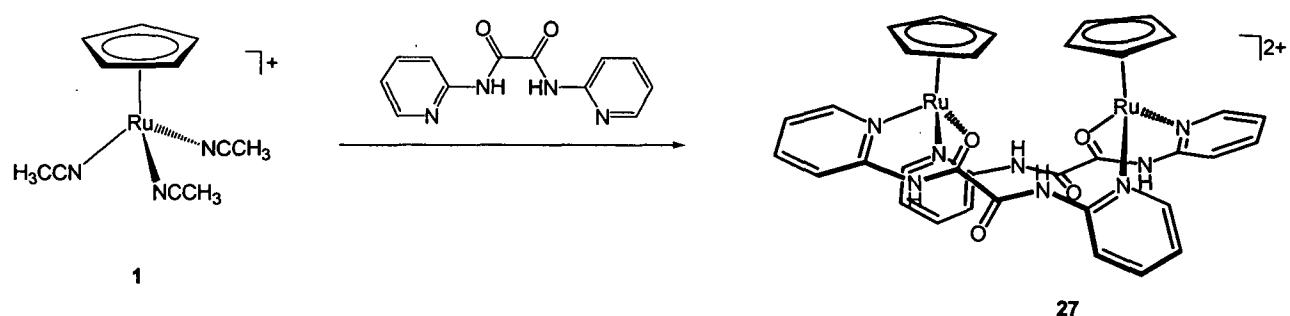


Abbildung 25: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\kappa^1\text{-Im-CH}_3)(\text{OH})_2]_2^{2+} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (26·(CH₃)₂CO·H₂O), (PF₆⁻ weggelassen), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru(1)-C(1-5)_{av} 2.167(4), Ru(2)-C(6-10)_{av} 2.170(4), Ru(1)-Ru(2) 2.629(4), Ru(1)-N(1) 2.083(2), Ru(2)-N(3) 2.080(2), Ru(1)-O(1H) 2.041(2), Ru(1)-O(2H) 2.040(2), Ru(2)-O(1H) 2.038(2), Ru(2)-O(2H) 2.045(2), O(1H)-Ru(1)-O(2H) 79.16(8), O(2H)-Ru(1)-N(1) 84.67(9), O(1H)-Ru(1)-N(1) 84.16(9), O(1H)-Ru(2)-O(2H) 79.12(8), O(1H)-Ru(2)-N(3) 85.16(9), O(2H)-Ru(2)-N(3) 83.16(9).

Die Cp-Ringe und eine der beiden PF_6^- -Gruppen sind stark fehlgeordnet. Die OH-Gruppen bilden zwei klare Wasserstoffbrücken zu Aceton und H_2O , H_2O wiederum mehrere gegabelte zu den beiden PF_6^- -Gruppen (H-H···F). Die Länge des Abstandes zwischen Ru(1) und Ru(2) mit 2.629(4) Å entspricht dem einer typischen Metall-Metall-Bindung.

Die Ausgangsverbindung **1** wurde zudem mit dem in der Arbeitsgruppe neu synthetisierten Liganden N,N' -Di(pyridin-2-yl)oxalamid (pyNCOCONpy) umgesetzt. Dieser besitzt neben den jeweils zwei Stickstoffatomen der Pyridinringe und der Aminogruppen auch noch die Möglichkeit über die beiden Sauerstoffatome der Amidbrücke an ein Metallzentrum zu koordinieren. Das Produkt $[\text{RuCp}(\text{pyNCOCONpy})_2]^{2+}$ (**27**) wurde mittels ^1H , ^{13}C { ^1H } NMR Spektroskopie, Elementaranalyse und schließlich Einkristallstrukturanalyse als dimerer Komplex identifiziert, der über zwei der Liganden gebrückt ist.



Dabei erfolgt die Koordination an jedem Rutheniumzentrum über je ein Pyridin-Stickstoffatom der beiden Liganden und dem nächstliegenden Amid-Sauerstoff eines der beiden Liganden, was eine peptidartige Struktur ergibt. Die rote Verbindung ist luftstabil in Lösung und als Feststoff. Das Protonen-NMR-Spektrum zeigt, dass je zwei Pyridinringe äquivalent sind, das heißt es sind im Spektrum acht Signale für Py^{3-6} zwischen 7.52 und 9.86 ppm zu finden. Die NH-Protonen sind stark tieffeldverschoben und erscheinen mit einem Integral von je 2H bei 11.47 und 11.77 ppm. Alle zwölf Peaks im ^{13}C { ^1H } NMR Spektrum kommen zwischen 115.4 und 160.7 ppm.

Die Abbildungen 26 und 27 zeigen ORTEP-Plots der Verbindung **27** zur besseren Übersichtlichkeit einmal von der Seite und einmal von oben gesehen.

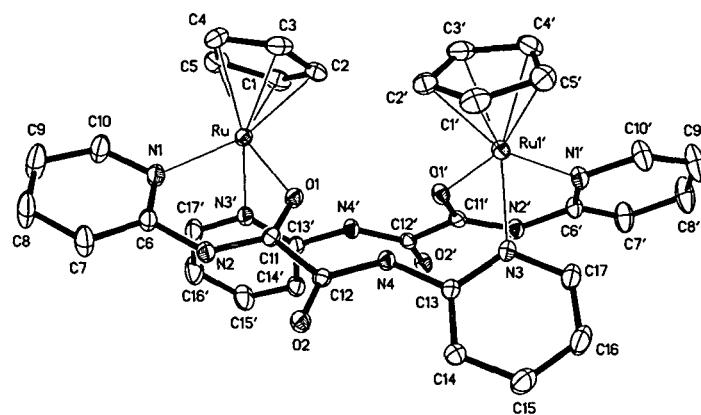


Abbildung 26: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\text{pyNCOCONpy})]^{2+}$ (27) (PF_6^- weggelassen), ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru-O(1) 2.129(3), Ru-N(1) 2.161(4), Ru-N(3') 2.186(4), O(1)-C(11) 1.237(4), O(2)-C(12) 1.217(4), O(1)-Ru(1)-N(1) 84.50(11), O(1)-Ru-N(3') 86.49(12), C(11)-O(1)-Ru 129.1(2).

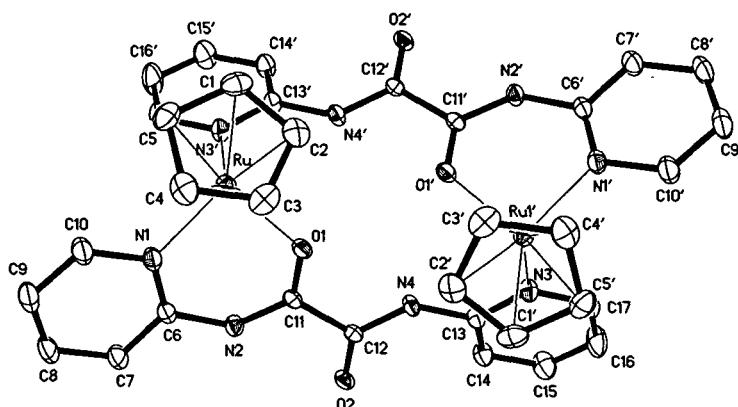


Abbildung 27: ORTEP-Plot von $[\text{RuCp}(\text{pyNCOCONpy})]^{2+}$ (27) (PF_6^- weggelassen)

Die Verbindung ist hochsymmetrisch, der Ligand liegt stark verzerrt vor. Die Torsionswinkel am Ruthenium betragen $\text{N}(1)\text{-Ru}\text{-O}(1)\text{-C}(11) = 0.4(3)^\circ$ und $\text{N}(3')\text{-Ru}\text{-O}(1)\text{-C}(11) = 88.3(3)^\circ$. Im Gegensatz zu den vorigen dimeren Verbindungen 24 und 26 besteht hier keine direkte Metall-Metall-Bindung.

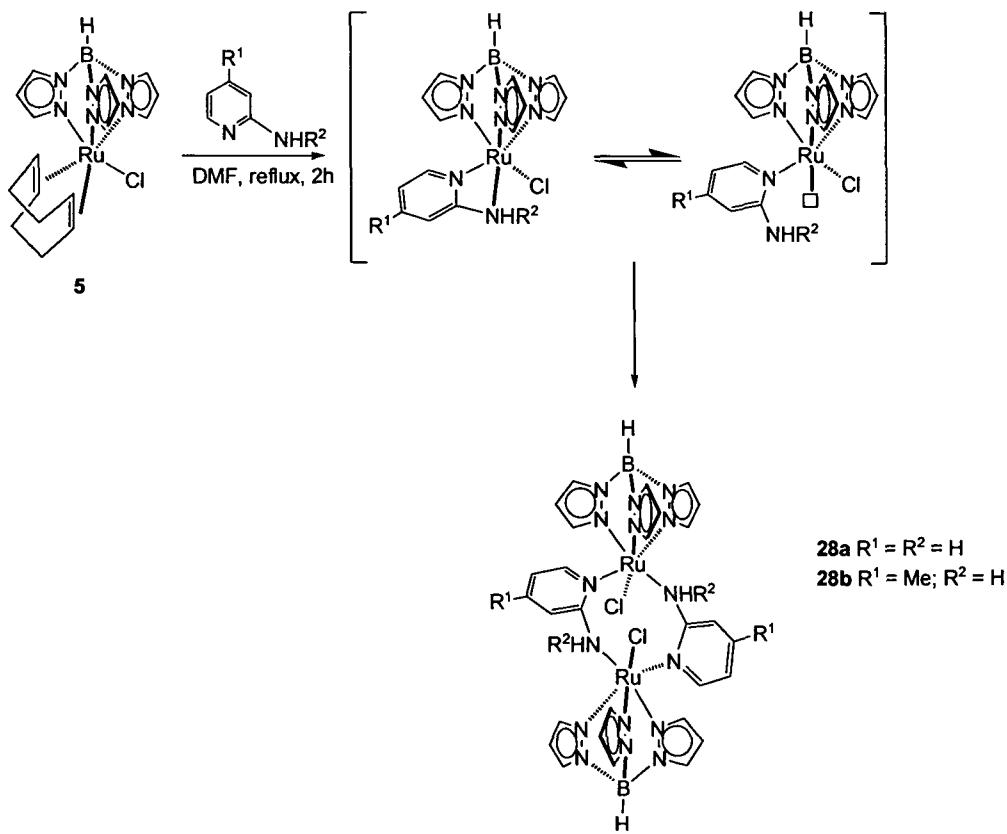
Mit dem aus dem Liganden pyNCOCONpy durch Reduktion mit LiAlH_4 und weiters Ringschluß durch Formaledhyd erhaltenen Folgeprodukt *N,N'*-Di(pyridin-2-yl)diazolidin (pyNNpy) konnte kein entsprechend dimerer Komplex durch Umsatz mit 1, etwa durch Brückenbildung über die Pyridinstickstoffatome, erhalten werden. Es wäre auch denkbar, eine mögliche Koordination an ein Rutheniumzentrum nach Deprotonierung des Atoms C(2) zu erreichen. Bisher konnten jedoch keine sauberen Produktverbindungen isoliert werden.

2.2.3 Koordination an RuTp-Fragmente

Es wurde nun versucht, die an den RuCp-Fragmenten gezeigte Koordination von apy (Abschnitt 2.2.2.2) mit dem Ausgangskomplex $[\text{RuTp}(\text{COD})\text{Cl}]$ (**5**) zu wiederholen, um in weiterer Folge durch Reaktion mit Alkinen auch Tp-Carbenkomplexe zu erhalten. Als Derivate von apy wurden in diesem Zusammenhang auch 2-(Methylamino)pyridin (mapy) und 2-Amino-4-Picolin (apic) verwendet. Auch die Weiterreaktion der analogen Vorstufenprodukte mit terminalen Alkinen sollte untersucht werden.

2.2.3.1 Bildung von $[\text{RuTp}(\mu\text{-apy})\text{Cl}]_2$

Bei der Reaktion von **5** in siedendem DMF mit apy und apic können diese nach Abspaltung von COD entweder κ^1 mit etwa einem Lösungsmittelmolekül als Coliganden oder κ^2 an das Metallzentrum koordinieren. Beide Spezies konnten jedoch mit den verwendeten Analysemethoden nicht nachgewiesen werden. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und Trennung der Produkte mittels Säulenchromatographie über neutrales Al_2O_3 können sauber, allerdings nur in Ausbeuten von 38 und 34% die dimeren Komplexe $[\text{RuTp}(\mu\text{-apy})\text{Cl}]_2$ (**28a**) und $[\text{RuTp}(\mu\text{-apic})\text{Cl}]_2$ (**28b**) isoliert werden. Im Gegensatz zur RuCp-Verbindung **24** ist in diesen Fällen die Brücke nicht durch das deprotonierte apy (dapy) charakterisiert, sondern die Bindung erfolgt ohne Deprotonierung über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs der Aminogruppe.



28a und **28b** sind luftstabile, gelbe Verbindungen, die durch Elementaranalyse und ^1H NMR Spektroskopie identifiziert wurden. Die Aufnahme auswertbarer $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren war auf Grund der schlechten Löslichkeit in allen zur Verfügung stehenden, deuterierten Lösungsmitteln nicht möglich. Die charakteristischsten Signale im ^1H NMR Spektrum sind jene Protonen, die der NH_2 -Gruppe des brückenden *apy* bzw. *apic* entsprechen. Für **28a** kommen diese beiden zusammengehörenden, durch eine chemische Verschiebung von ca. 5.7 ppm getrennten Dubletts bei 10.64 ($J_{HH} = 9.9$ Hz) und 4.84 ppm ($J_{HH} = 9.9$ Hz), für **28b** bei 10.49 ($J_{HH} = 10.3$ Hz) und 4.87 ppm ($J_{HH} = 10.3$ Hz).

Die dimere Struktur von Komplex **28b** konnte zudem durch die von Einkristallen gemessene Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Abbildung 28 zeigt ein Ethersolvat von **28b** zusammen mit den Daten von ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.

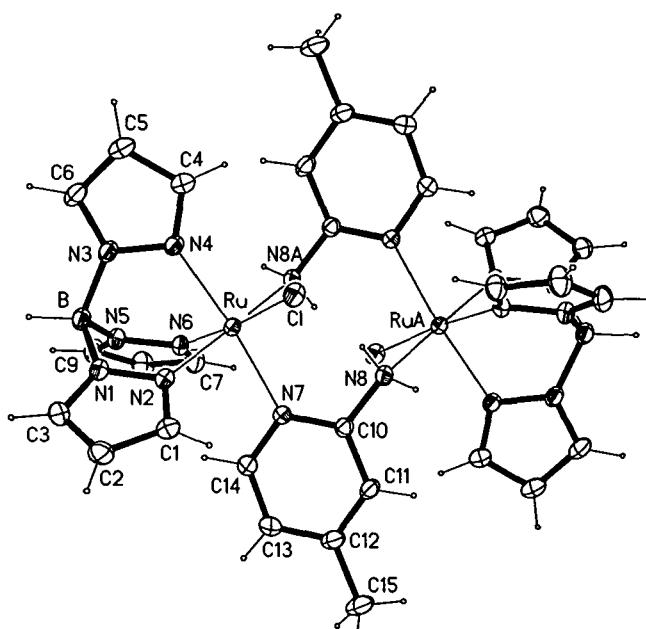


Abbildung 28: ORTEP-Plot von $[\text{RuTp}(\mu\text{-apic})\text{Cl}]_2 \cdot 2 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**28b** · 2 $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ · 2 $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru-N(2) 2.043(3), Ru-N(4) 2.070(3), Ru-N(6) 2.054(3), Ru-N(7) 2.128(3), Ru-Cl 2.455(1), Ru-N(8) 2.192(3), N(2)-Ru-N(4) 84.8(1), N(2)-Ru-N(6) 89.7(1), N(4)-Ru-N(6) 88.4(1), N(6)-Ru-N(7) 88.3(1), N(6)-Ru-Cl 174.8(1).

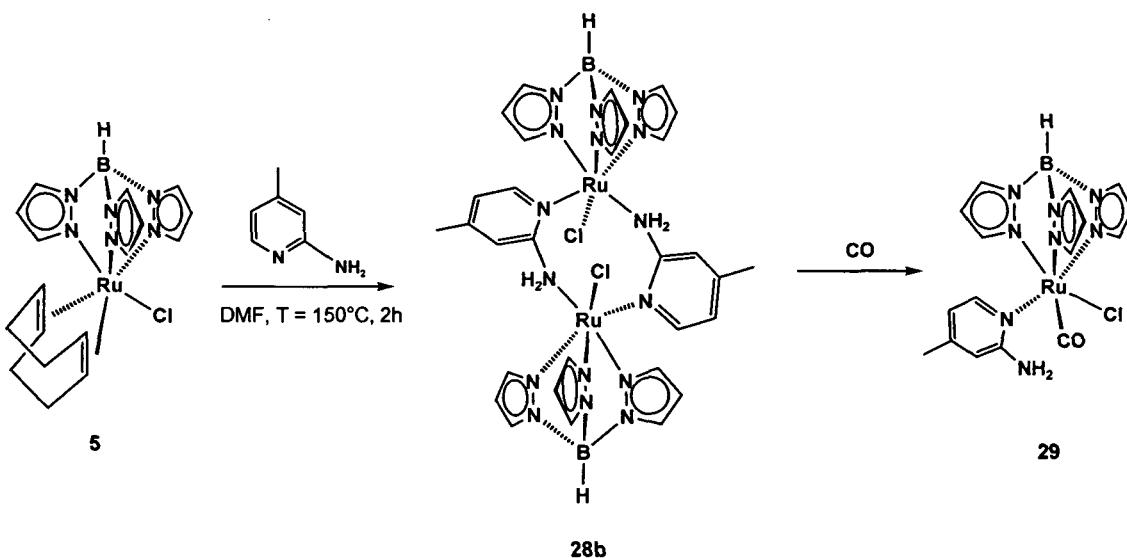
Die Verbindung ist zentrosymmetrisch. Bemerkenswert ist, dass der Komplex als Festkörper durch zwei intramolekulare $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Brücken mit $\text{N}\cdots\text{Cl}$ von nur 3.116 Å stabilisiert wird, während das zweite NH Proton des Komplexes exo-orientiert ist und ebenfalls Wasserstoffbrücken ausbildet, und zwar zu den teilweise fehlgeordneten Solvatmolekülen der Verbindung, die sich in geräumigen Kanälen des Gitters befinden. Es ergibt sich also eine schwache $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Bindung mit $\text{N}\cdots\text{O} = 3.193$ Å. Diese Wasserstoffbrückenbindung erklärt auch die stark unterschiedlichen Resonanzen der beiden NH_2 -Protonen im ^1H NMR Spektrum von **28b** und zeigt überdies, dass diese Wechselwirkung auch in

Lösung vorliegt. Dies macht es verständlich, dass von **28b** auch noch ein weiteres kristallines Ethersolvat mit völlig anderen kristallographischen Daten erhalten wurde. Die Gesamtstruktur der RuTp(apic)Cl-Einheit ist fast oktaedrisch mit allen Winkeln am Ruthenium zwischen 85 und 95° bzw. 172 und 175°. Die drei Ru-N(Tp)-Bindungen weichen nur leicht von der durchschnittlichen Länge von 2.056(3) Å ab, das entspricht zahlreichen anderen Ruthenium-Tp-Komplexen.⁵¹ Der Ru-N(Py) Abstand beträgt 2.128(3) Å, jener von Ru-Cl 2.455(1) Å.

Derselbe dimere Rutheniumkomplex wie in **28b**·2 O(C₂H₅)₂ wurde auch als Solvatstruktur mit eingebautem Et₂O und CH₂Cl₂ als **28b**·~CH₂Cl₂·~0.6 O(C₂H₅)₂ erhalten. Dieser unterscheidet sich ausschließlich durch die gegebene Kristallographie, die Koordination am Ruthenium ist aber ident.⁵²

2.2.3.2 Reaktion mit CO

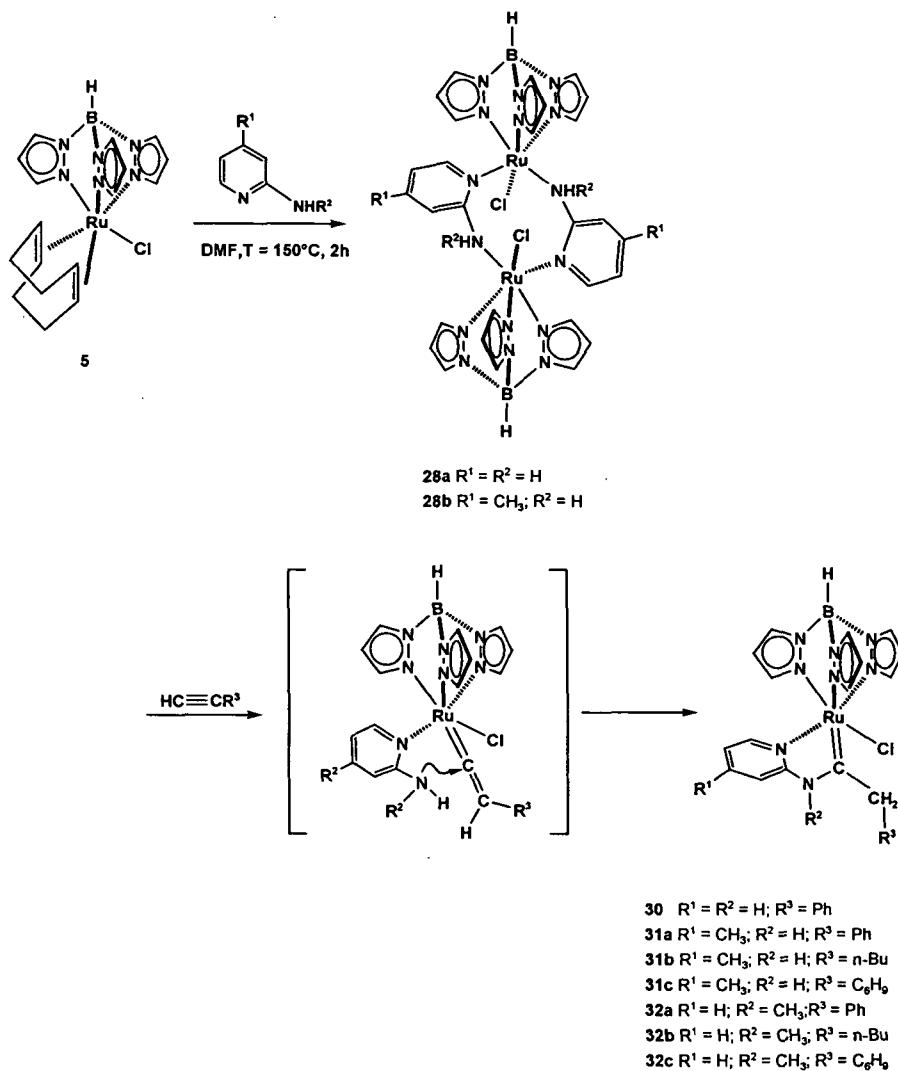
Um die Reaktivität der dimeren Produkte zu testen, wurde **5** mit apic 2h in siedendem DMF umgesetzt und in weiterer Folge Kohlenmonoxid für 10 Minuten in die Reaktionslösung eingeblasen. Man erhält das erwartete Produkt [RuTp(κ^1 -apic)(CO)Cl] (**29**) nach Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 68%. Der Komplex **28b** konnte mit den spektroskopischen Methoden nicht gefunden werden, dieser kann aber als ein mögliches Zwischenprodukt der Gesamtreaktion angesehen werden. Die Umsetzung zu **29** kann aber auch direkt nach Abspaltung von COD vom Precursor **5** durch Koordination von CO an das Metallzentrum erfolgen. Die zweite freie Koordinationsstelle besetzt dabei das κ^1 -gebundene apic.



Die Charakterisierung des Produkts **29** erfolgte mittels ¹H und ¹³C {¹H} NMR Spektroskopie sowie Elementaranalyse. Im ¹³C {¹H} NMR Spektrum ist dabei das Signal des Kohlenstoffs von CO bei 205.0 ppm besonders charakteristisch.

2.2.3.3 Reaktion mit Alkinen

Es wurde nun versucht, RuTp-Aminocarbenkomplexe durch die Folgereaktion von apy, mapy und apic und terminalen Alkinen an der Ausgangsverbindung **5** zu synthetisieren. Dazu wurde **5** in siedendem DMF zuerst mit dem entsprechenden Pyridinderivat zur Reaktion gebracht, und die erhaltenen, luftempfindlichen Lösungen nach Abkühlung auf etwa 100°C mit den Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CR}$ mit $\text{R} = \text{Ph}$, $n\text{-Bu}$ und C_6H_5 versetzt. Man erhält die luftstabilen Produkte $[\text{RuTp}(\text{=CCH}_2\text{R-apy})\text{Cl}]$, $[\text{RuTp}(\text{=CCH}_2\text{R-apic})\text{Cl}]$ und $[\text{RuTp}(\text{=CCH}_2\text{R-mapy})\text{Cl}]$ (**30**, **31a-c**, **32a-c**) in sehr guten Ausbeuten, dabei spielen höchstwahrscheinlich wieder Vinylidenkomplexe als Zwischenprodukte eine wichtige Rolle. Im Fall der Verwendung von apy und apic wurden immer auch die dimeren Verbindungen **28a** und **28b** als Nebenprodukte erhalten.



Die Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, ^1H NMR und auch ^{13}C (^1H) NMR Spektroskopie charakterisiert. Die Vinylidenzwischenprodukte konnten spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Das ^1H NMR Spektrum von **31a** zeigt ein AX-Muster für die CH_2R -Gruppe mit zwei Dupletts bei 5.50 und 4.53 ppm und einer Kopplungskonstante von 11.4 Hz. Das NH-Proton erzeugt ein breites Singulett, das weit ins Tieffeld verschoben ist (12.51 ppm). Insgesamt ähneln sich die

Protonenspektren der Verbindungen **31** und **32** weitgehend. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren kommt das charakteristische Signal des Carben-Kohlenstoffatoms (=CCH₂R) zwischen 283.7 und 292.6 ppm.

	^1H NMR [ppm]					$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR [ppm]						
	Py ⁵	Py ⁴	Py ³	Py ⁶	N-R ²	Py ⁵	Py ³	Py ⁴	Py ⁶	Py ²	Ru=C	
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$												
30	6.56	6.56	7.10	8.47	12.34	—	—	—	—	—	—	
$\text{R}^1 = \text{CH}_3 \quad \text{R}^2 = \text{H}$												
31a	—	—	6.94	8.30	12.51	119.9	112.2	147.7	150.6	159.7	183.7	
31b	6.98	—	7.43	8.15	13.07	120.7	111.9	148.5	150.7	160.0	289.7	
31c	6.79	—	7.10	8.30	12.05	126.6	120.0	147.6	150.7	159.5	285.4	
$\text{R}^1 = \text{H} \quad \text{R}^2 = \text{CH}_3$												
32a	7.08	7.69	7.40	8.58	3.81	119.5	110.1	137.7	152.3	161.2	289.6	
32b	7.00	—	7.42	8.53	—	119.6	110.5	—	152.3	163.0	292.6	
32c	7.01	—	7.39	8.49	3.87	119.2	109.9	125.5	152.3	161.1	291.3	

Tabelle 6: Charakteristische ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Daten von **30**, **31a-c** und **32a-c**

Kristalle der Verbindung **31c**, die als Ethersolvat **31c**·O(C₂H₅)₂ vorlagen, wurden durch Diffusion von Et₂O in eine CH₂Cl₂-Lösung des Komplexes erhalten und waren für die Röntgenteinkristallstrukturanalyse geeignet. Ein Bild der Struktur zusammen mit den Daten ausgewählter Bindungslängen und -winkel zeigt Abbildung 29.

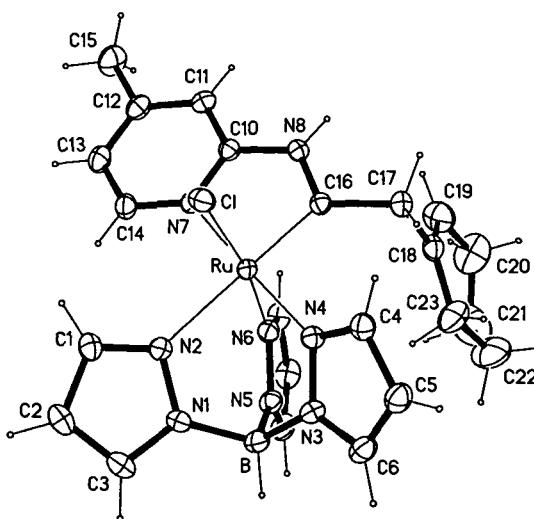
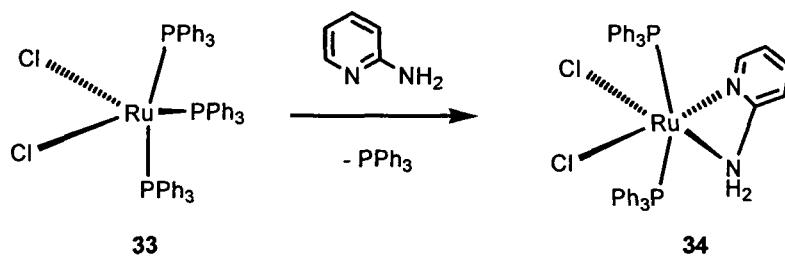


Abbildung 29: ORTEP-Plot von $[\text{RuTp}(=\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_9\text{-apic})\text{Cl}]\cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**31c**·2O(C₂H₅)₂) ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru-C(16) 1.915(1), Ru-N(2) 2.198(1), Ru-N(4) 2.068(1), Ru-N(6) 2.046(1), Ru-N(7) 2.057(1), Ru-Cl 2.428(1), C(10)-N(8) 1.381(1), N(8)-C(16) 1.359(1), C(16)-C(17) 1.519(2), Ru-C(16)-N(8) 115.6(1), Ru-C(16)-C(17) 132.2(1), N(2)-Ru-N(4) 84.6(1), N(4)-Ru-N(6) 88.7(1), N(2)-Ru-N(6) 84.1(1), N(6)-Ru-Cl 171.2(1).

Die Koordination am Ruthenium entspricht einem leicht verzerrten Oktaeder. Auf Grund des starken *trans*-Einflußes des Carbenliganden, sind die Ru-N(Tp) Abstände, die *trans* zur Carbengruppe liegen (Ru-N(2) = 2.198(1) Å), deutlich gegenüber jenen dazu *cis* liegenden verlängert (Ru-N(4) = 2.068(1) Å, Ru-N(6) = 2.046(1) Å, Ru-N(7) = 2.057(1) Å). Die Bindungslänge zwischen Ru und C(16), dem Carbenkohlenstoff, ist mit 1.915(4) Å sehr kurz, was den Doppelbindungscharakter dieser Bindung belegt und somit typisch für RuTp-Carbenkomplexe ist. In der triklinen Elementarzelle befinden sich zwei zentrosymmetrische Moleküle, die durch ein Paar von N-H···Cl-Brücken (N···Cl = 3.163 Å) miteinander verknüpft sind.

2.2.4 Koordination an $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

Außer den schon erwähnten Halbsandwichkomplexen wurde auch der Precursorskomplex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (33) mit einem Äquivalent apy zur Reaktion gebracht. Man erhält dabei die orange Verbindung $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\kappa^2N,N'\text{-apy})]$ (34) unter Abspaltung von einem Äquivalent Triphenylphosphin. Dieser Komplex ist nach Literaturrecherchen die erste voll charakterisierte Verbindung mit einem κ^2N,N' -koordinierten apy-Liganden. Es wurde in weiterer Folge ebenfalls versucht, mit terminalen Alkinen wie Phenylacetylen und 1-Hexin zu cyclischen Aminocarbenkomplexen als Endprodukten zu kommen. Die Verbindung 34 zeigte jedoch im Gegensatz zu den Komplexen mit apy als Coliganden (18a-d) keine weitere Reaktion.



Da die gemessenen ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren wenig aussagekräftig sind, wurden durch Etherdiffusion in eine CHCl_3 -Lösung der Verbindung Einkristalle gezüchtet. Die erhaltene Röntgenstruktur bestätigt die Koordination über beide Elektronenpaare der Stickstoffatome von apy. Einen ORTEP-Plot und ausgewählte Bindungslängen und –winkel von dem Chloroformsolvat der Verbindung **34** zeigt Abbildung 30.

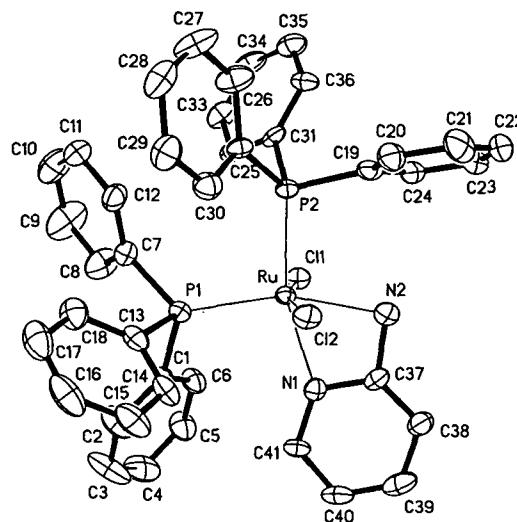


Abbildung 30: ORTEP-Plot von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-apy})]\cdot\text{CHCl}_3$ (34·CHCl₃) ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru-P(1) 2.287(2), Ru-P(2) 2.296(2), Ru-Cl(1) 2.423(1), Ru-Cl(2) 2.412(1), Ru-N(1) 2.151(4), Ru-N(2) 2.212(4), Cl(1)-Ru-Cl(2) 162.3(1), N(1)-Ru-N(2) 62.3(2), P(1)-Ru-P(2) 100.1(6), N(2)-Ru-Cl(1) 82.8(1), N(2)-Ru-Cl(2) 79.7(1).

Die Kristalle von 34·CHCl₃ enthalten einzelne $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-apy})]$ -Einheiten, in denen das Metallzentrum durch einen stark verzerrten Oktaeder umgeben ist. Die Chlorliganden liegen *trans* zueinander und schließen mit Ruthenium einen Winkel von Cl(1)-Ru-Cl(2) = 162.3(1)° ein. Der apy-Ligand formt mit dem Zentralatom einen ebenfalls verzerrten Viererring, dabei wird ein Winkel von N(1)-Ru-N(2) = 62.3(2)° eingeschlossen. Die beiden Phosphinliganden sind nicht äquivalent, einer liegt *trans* zum Stickstoffatom des Pyridins, der andere *trans* zur Aminogruppe von apy, dennoch ergibt das ³¹P {¹H} NMR Spektrum nur ein Signal für beide Phosphine.

2.3 Zusammenfassung

Durch die durchgeführten Synthesen wurden die vielfältigen Möglichkeiten der Koordination von 2-Aminopyridin, ein in der metallorganischen Chemie häufig eingesetzter Ligand, neu beleuchtet. Dies kann zu einem grundlegenden Verständnis darüber beitragen, wie z.B. katalytische Umsetzungen in Anwesenheit von apy mechanistisch ablaufen können. Die Aminogruppe in der 2-Position spielt dabei nicht nur als zusätzliche Koordinationstelle eine Rolle, sondern beeinflusst auch die Stabilität der entweder stickstoffgebundenen oder π -koordinierten Pyridinderivate. Zusammenfassend soll eine Zusammenstellung der Reaktionen, die die Art der Koordination von apy, Derivaten davon und weiterer Stickstoffdonorliganden an diverse Ausgangskomplexe näher beleuchten, gegeben werden.

- (i) Beim Umsatz der einfachen RuCp-Precursorkomplexe $[\text{RuCp}(\text{NCCH}_3)_2(\text{L})]\text{PF}_6$ mit $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, PMes_3 , PPh_3 , und CO als Coliganden mit apy erfolgt die Koordination immer κ^1 über den Pyridinstickstoff. Bei der Folgereaktion mit Phenylacetylen erhält man aber nur im Fall von $\text{L} = \text{PPh}_3$ und CO die entsprechenden Carbenkomplexe. Für $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ ergibt sich eine katalytische Umsetzung des Alkins und für $\text{L} = \text{PMes}_3$ ein bereits bekannter Allylcarbenkomplex, beides wahrscheinlich unter vorheriger Abspaltung von apy vom Metallzentrum.
- (ii) Oxidiert man den ohnehin sehr lufempfindlichen Komplex $[\text{RuCp}(\text{NCCH}_3)_2(\kappa^1\text{-N-apy})]\text{PF}_6$ gezielt durch Einblasen von Luft, so entsteht die tiefgrüne, dimere, diamagnetische Verbindung $[\text{RuCp}(\mu^3\text{-dapy})]_2^{2+}$. Diese ist durch zwei deprotonierte apy-Liganden, die die beiden Ru(III)-Zentren verbinden, charakterisiert. Zudem existiert eine direkte Bindung zwischen den beiden Metallzentren.
- (iii) Bei der Verwendung von 2-*N,N*-Dimethylaminopyridin wurde jedoch keine κ^1 -Koordination, sondern wahrscheinlich auf Grund der größeren Reste am Aminostickstoff, die einen Angriff des freien Elektronenpaares behindern, eine π -Koordination beobachtet. Dies scheint der erste, vollständig charakterisierte Komplex mit einem η^6 -gebundenen apy-Liganden zu sein. Dieser Effekt konnte auch mit *N,N*-Dimethylanilin gezeigt werden.
- (iv) Mit RuTp-Fragmenten als Ausgangsstoffen konnten keine Produkte mit κ^1 -koordiniertem apy isoliert werden. Man erhielt vielmehr das Dimer $[\text{RuTp}(\mu\text{-apy})\text{Cl}]_2$ bzw. die analoge Verbindung mit 2-Amino-4-picolin. Im Gegensatz zum Produkt am RuCp-Fragment, liegt hier apy nicht deprotoniert vor, sondern bindet über beide freien Elektronenpaare der Stickstoffatome. Die beiden Komplexe waren auch Nebenprodukte bei der Eintopfsynthese der entsprechenden RuTp-Carbenverbindungen aus $[\text{RuTp}(\text{COD})\text{Cl}]$, apy und terminalen Alkinen, die in guten Ausbeuten dargestellt wurden.
- (v) Es konnte zudem erstmals die Struktur einer Verbindung mit einem $\kappa^2\text{N,N}'$ -koordinierten apy-Liganden gemessen werden, der Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\kappa^2\text{N,N}'\text{-apy})]$ wurde aus $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ mit einem Äquivalent apy dargestellt und zeigt keine weitere Reaktion mit Alkinen.

3 Immobilisierung, Charakterisierung und katalytische Aktivität von Ruthenium- und Rhodiumkomplexen auf Silika

3.1 Allgemeines

Die Immobilisierung metallorganischer Verbindungen auf feste Trägermaterialien findet eine Vielzahl verschiedenster Anwendungen und ist daher ständig Gegenstand intensiver Untersuchungen und Weiterentwicklungen.⁵³ Von grundlegendem Interesse sind dabei die Struktur und die Eigenschaften der Komplexe an der Oberfläche und deren Reaktivität im „eingefrorenen“ Zustand im Vergleich zu jener in homogenen Lösungen. Ein großer Vorteil beim Einsatz von immobilisierten Katalysatoren ist dabei dessen erleichterte Rückgewinnung für weitere Reaktionszyklen. Eine eventuell verringerte Reaktivität kann oft durch diese verbesserte Handhabung und dadurch erreichte längere Lebenszeiten ausgeglichen werden. Verschiedenste technologische Einsatzmöglichkeiten für die so erhaltenen neuen Verbindungen sind bekannt, wie etwa die Entwicklung neuer, nonlinearer optischer Materialien⁵⁴, Beschichtungen mit organisch-organometallischen Blockcopolymeren⁵⁵ oder kovalent gebundener, Übergangsmetallkatalysatoren auf geeigneten Trägern⁵⁶ und zahlreiche weitere sind denkbar. Auf diese Weise kann die Kombination klassischer, metallorganischer Chemie mit Oberflächenchemie und –analyse zu völlig neuen Ergebnissen bei der Oberflächenmodifizierung von Materialien und bei dem Ablauf organischer Reaktionen mit auf verschiedensten Substraten immobilisierten Katalysatoren führen.

Das primäre Ziel bei der Immobilisierung eines Reaktanten auf einem festen Träger ist die gezielte Kontrolle und Kenntnis der lokalen Konzentration, der geometrischen Orientierung und der molekularen Struktur der jeweiligen Spezies. Diese sollte dann an der Oberfläche schon von selbst oder durch weitere Behandlung die erhoffte Reaktivität für den praktischen Einsatz zeigen. Eine bedeutende und oft erfolgreiche Möglichkeit, Moleküle auf einem Substrat zu verankern, ist der Einsatz von bifunktionellen Liganden wie α,ω -disubstituierten Kohlenwasserstoffen der Form $Z-(CH_2)_n-Y$. Oft ist es möglich, durch einfache Behandlung von Trägern mit verdünnten Lösungen dieser Verbindungen, sogenanntes „Molecular Self Assembling“⁵⁷ zu erreichen, also eine eigenständige Ausrichtung der Liganden an der Oberfläche zu geordneten, monomolekularen Schichten. Die Adsorption auf Silika, das für die beschriebenen Experimente als Trägermaterial verwendet wurde, erfolgt meist über eine Ankergruppe der Form $Z = -SiX_3$ mit $X = Cl, OMe$, etc.

In einem geeigneten, wasserhaltigen Lösungsmittel hydrolyseren diese leicht zu Silanolen, die anschließend mit den Hydroxygruppen der Silikaoberfläche unter Abgabe von Wasser reagieren können, was zur Ausbildung von Si-O-Si-Brücken führt. Als Donoratome Y, die die Eigenschaften der Monoschicht hauptsächlich bestimmen,⁵⁸ sind Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor zur Koordination an ein Metallzentrum denkbar. Silika ist dabei durch den geringen Preis, dessen chemische Neutralität und die einfache Handhabung bei der Immobilisierung ein oft eingesetztes Trägermaterial für heterogene Katalyse.

In der vorliegenden Untersuchung wurde der bekannte, bifunktionelle Ligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ (P-Si), also $Z = -\text{Si}(\text{OMe})_3$ und $Y = -\text{PPh}_2$ eingesetzt. Es ist möglich, zuerst den freien Liganden zu immobilisieren und dann an der Oberfläche zum Komplex umzusetzen oder die Verbindung aus einem geeigneten Precursor darzustellen und dann erst zu adsorbieren. Die sich dadurch ergebenden Unterschiede wurden untersucht. Mit zahlreichen Meßmethoden, vor allem verschiedenen Festkörper NMR Experimenten und IR Spektroskopie sollte die Beschaffenheit der erhaltenen Materialien hinsichtlich Reinheit und Packungsdichte des adsorbierten Komplexes bestimmt werden. Das Ziel war natürlich die Durchführung von für den jeweiligen Katalysator geeigneten organischen Reaktionen, die Bestimmung des Reaktionsumsatzes, und die Untersuchung der Möglichkeit der Wiederaufbereitung des verwendeten Katalysators. Das durch die Verankerung vereinfachte Recycling des Katalysators stellt einen wesentlichen Hauptvorteil der Immobilisierung dar. Dieser kann dann durch einfaches Abdekantieren, Zentrifugieren oder sonstige Trennmethoden rückgewonnen, evtl. aufbereitet und für den nächsten Reaktionszyklus wieder eingesetzt werden.

3.2 Immobilisierte Ruthenium-Komplexe

In der Arbeitsgruppe wurde die Modellreaktion des kationischen 18 Elektronen-Komplexes $[\text{RuCp}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4\text{O})\text{L}]^+$, der über den Ankerliganden $\text{L} = \text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, CN) an eine Silikaoberfläche gebunden ist, mit verschiedenen tertiären Phosphinen untersucht.⁵⁹ Dabei konnten signifikante Unterschiede zwischen der Reaktion in homogener Lösung und an der Oberfläche festgestellt werden. So erfolgt der Angriff der Phosphine in Lösung hauptsächlich am Metallzentrum, während am immobilisierten Komplex sogar stark basische Phosphine ausschließlich mit dem Dienliganden reagieren. Dieser Effekt ist wohl auf die dicht gepackte, starre molekulare Umgebung der Zentralatome an der Oberfläche zurückzuführen.

3.2.1 Herstellung des beladenen Silikas

3.2.1.1 Synthese von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P-Si})]^+$ und $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{P-Si})_2]^+$

Die katalytische Aktivität der Verbindungen $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PR}_3)]^+$ bei der Redoxisomerisierung von Allylalkoholen in homogener Lösung ist bekannt und erfolgt mit hoher Effizienz und mit guten Ausbeuten.⁹ Es sollten nun verwandte Komplexe zur Immobilisierung hergestellt werden, um deren Eigenschaften bei dieser Katalyse an der Oberfläche zu testen und um eventuelle Unterschiede bei Reaktionsraten und –verläufen zu untersuchen.

Als Precursor für den gewählten Phosphinliganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ (P-Si) wurde wieder der Halbsandwichkomplex $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ (**1**) verwendet. Die Umsetzung mit einem bzw. zwei Äquivalenten des Liganden P-Si zu den Verbindungen $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P-Si})]^+$ (**35**) und $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{P-Si})_2]^+$ (**36**) verläuft bei RT innerhalb von 2h mit Ausbeuten von 68 und 73%. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H , ^{13}C { ^1H }, ^{31}P { ^1H } NMR, IR Spektroskopie und Elementaranalysen. Die Protonenspektren zeigen für **35** und **36** je ein Singulett für die fünf Wasserstoffatome des Cp-Rings bei 4.53 und 4.76 ppm. Die Methoxygruppen des Silans kommen bei 3.53 und 3.47 ppm, die Acetonitrilsignale erzeugen jeweils ein Duplett bei 2.38 und 2.53 ppm. Stark aufgespalten sind die Brückenwasserstoffe der $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppe, wobei die dem Phosphor benachbarten Protonen stärker ins Tieffeld verschoben sind. In den ^{13}C { ^1H } NMR Spektren zeigen sich die gleichen Tendenzen, die Aufspaltung durch die Phosphorkopplung ist für fast alle Signale sichtbar. Die Peaks im ^{31}P { ^1H } NMR Spektrum liegen bei 47.5 und 44.8 ppm.

3.2.1.2 Immobilisierung der Rutheniumkomplexe

Die Adsorption des freien Liganden und der Komplexe **35** und **36** an aktiviertes SiO_2 -Pulver wurde unter Stickstoffatmosphäre mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug jeweils 24h. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls unter Inertgas mit Hilfe einer Glovebox, weil sich die feuchten Pulver noch als sehr oxidationsempfindlich erwiesen und ihre Farbe an Luft sehr schnell von hellgelb nach braun wechselte. In trockenem Zustand sind die beladenen Pulver unter Argon relativ stabil.

Als besonders entscheidend für die Qualität der Immobilisierung und damit für die Menge der Bedeckung war die Wahl des Lösungsmittels. Einerseits durfte dessen Polarität nicht zu hoch sein, da ansonsten die polare Silikaoberfläche durch Physisorption von Lösungsmittelmolekülen blockiert werden könnte, andererseits musste aber auch eine ausreichende Löslichkeit der Komplexe gegeben sein. Dies bereitete in diesem Zusammenhang Probleme, weil die verwendeten Verbindungen **35** und **36** beide kationisch und damit in apolaren Lösungsmitteln schlecht löslich sind. Es wurde schließlich Toluol verwendet.

Zwar ist die Löslichkeit der Rutheniumverbindungen darin schlecht, allerdings wird durch den Adsorptionsprozeß ständig gelöster Komplex verbraucht, wodurch weitere Mengen davon in Lösung gehen können. Bei der angegeben Reaktionsdauer konnten also dennoch gute Ergebnisse hinsichtlich der Beladung erzielt werden.

Die Menge der eingesetzten Substrate wurde auf Grund von theoretischen Überlegungen hinsichtlich des Platzbedarfs eines Komplexmoleküls auf der Silikaoberfläche entschieden. Mit angenommenen 10^{-10} mol Komplex/cm² Oberfläche für eine Monoschicht und der bekannten spezifischen Oberfläche des Silikas wurde die theoretische Beladungskapazität der eingesetzten Menge an Pulver berechnet. Ausgehend vom berechneten theoretischen Verhältnis wurde ein dreifacher Überschuss eingesetzt, was auch die Vereinfachung, dass für alle Sustrate der gleiche theoretische Platzbedarf gewählt wurde, ausgleichen sollte. Außerdem ist der Wert von 10^{-10} mol Komplex/cm² Oberfläche von vorneherein sehr hoch gegriffen, die tatsächlich erreichbaren Beladungen liegen sicher weit darunter.

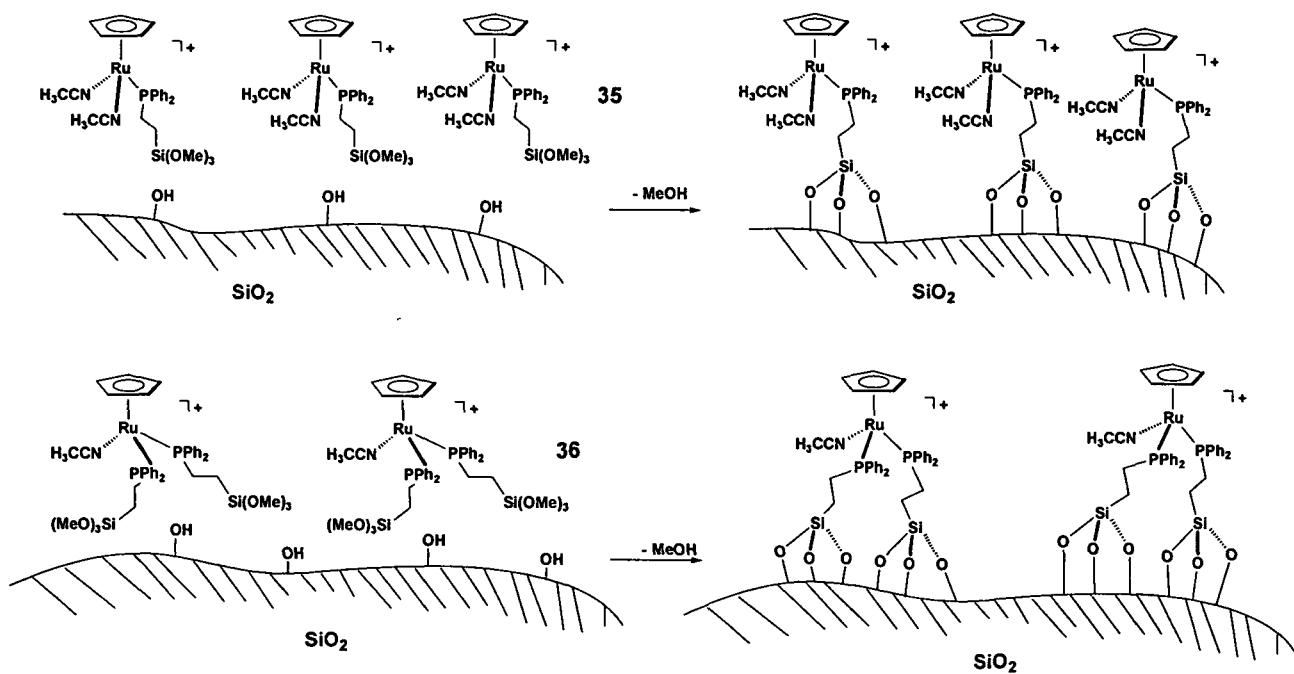


Abbildung 31: Immobilisierung der Komplexe 35 und 36 auf Silika

Die Immobilisierung der Substrate erfolgt in Anwesenheit von Wasser unter Abspaltung Methanol, wobei bis zu drei Methoxygruppen jedes Liganden an die Silikaoberfläche binden können.

3.2.1.3 Charakterisierung mit FT-IR und ^{31}P -CP MAS NMR

Zur Charakterisierung mittels FT-IR wurden Spektren des reinen Feststoffs und des adsorbierten Komplexes aufgenommen. So wurde die Reinheit der Ausgangsstoffe überprüft, und charakteristische Banden ausgewählt, die später beim Erstellen der Eichgeraden herangezogen werden konnten. Die Wellenzahlen des pulverförmigen Silikas wurden durch Messung des unbeladenen Pulvers zugeordnet. Die wichtigsten Banden befinden sich bei 1977, 1862 und 1628 cm^{-1} für $\nu(\text{SiO}_2)$ und eine sehr breite Bande erstreckt sich von etwa 3800 bis 2800 cm^{-1} und entspricht den $\nu(\text{OH})$ der Silanolgruppen und physisorbiertem Wasser. Da sich die IR Spektren der Verbindungen 35 und 36, jeweils frei und auf Silika, stark ähneln sind in Abbildung 32 nur jene für 35 dargestellt.

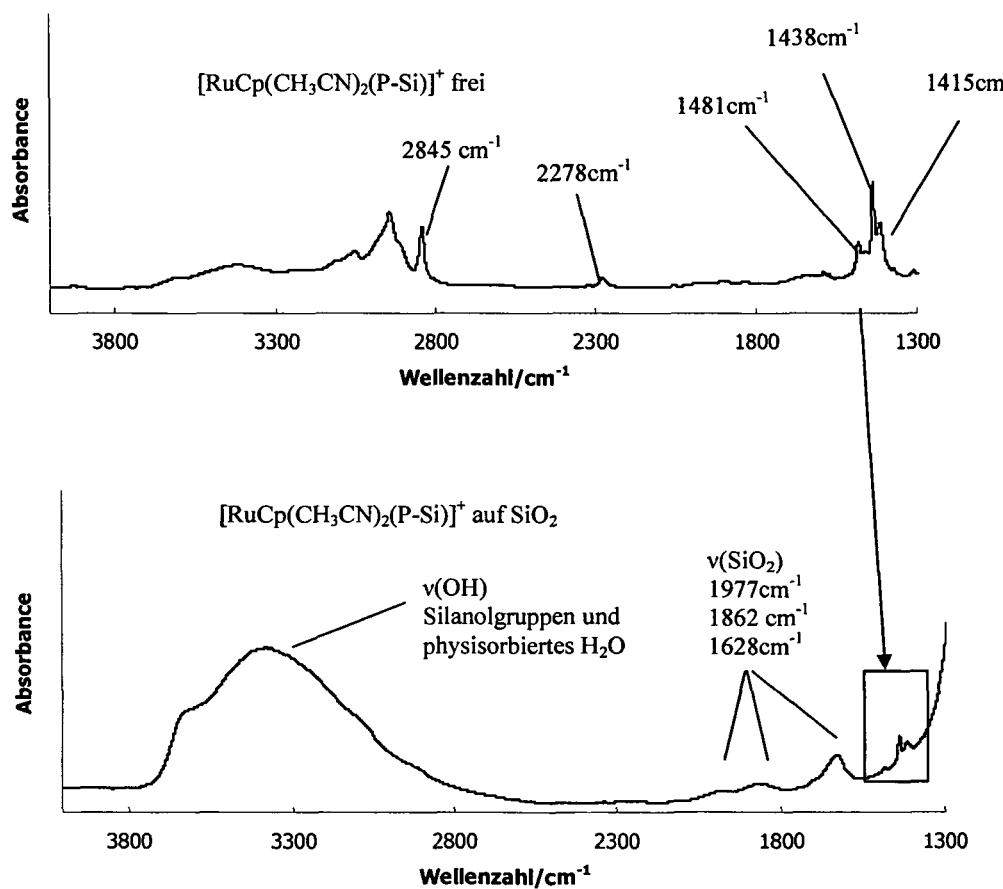


Abbildung 32: IR Spektren mit charakteristischen Banden von 35 als Feststoff (oben) und auf Silika adsorbiert (unten)

Eine aussagekräftige Bande, die der symmetrischen C-H-Streckschwingung der SiOMe-Gruppen entspricht ($\nu_s(\text{CH}_3)$), findet man im Spektrum des freien Komplexes bei 2856 bzw. 2843 cm^{-1} . Sie ist beim freien Komplex wesentlich intensiver als im adsorbierten Zustand, was eine weitgehende Hydrolyse der Methoxygruppen nahe legt. Ein Crosslinking der einzelnen adsorbierten Komplexmoleküle über Si-O-Si-Einheiten kann aus sterischen Gründen eher ausgeschlossen werden. Damit sind die Komplexmoleküle entweder über drei Si-O-Si-Bindungen an die Oberfläche gebunden, wie in Abbildung 31 dargestellt oder sie könnten nur über eine oder zwei Siloxanbrücken an die Oberfläche gebunden werden, während daneben noch freie Silanolgruppen am Phosphinliganden existieren. Dies scheint insofern wahrscheinlich zu sein, da eine Bindung der Moleküle über drei Si-O-Si-Bindungen eine sehr hohe Silanoldichte an der Oberfläche voraussetzen würde. Die Abwesenheit von $\nu_s(\text{CH}_3)$ der SiOMe-Gruppe bei beladenem SiO_2 schließt auch eine SekundäradSORption von freigesetztem MeOH an die SiO_2 -Oberfläche aus.⁶⁰

Die Schwingung $\nu(\text{CN})$ des Acetonitrilliganden, die beim freien Komplex bei 2278 bzw. 2271 cm^{-1} liegt, ist nach der Immobilisierung kaum mehr sichtbar. Dies kann möglicherweise auf Probleme bei der Vorbereitung der KBr-Presslinge (Luftzutritt, Feuchtigkeit) hindeuten. Führt man die Messung nämlich alternativ zwischen zwei NaCl-Platten durch, so ist diese Bande auch beim adsorbierten Komplex viel besser zu erkennen und entspricht in der Verschiebung jenen von freiem **35** und **36**. Die scharfe Bande bei 1438 cm^{-1} kann entweder einer der C-C-Streckschwingungen $\nu(\text{C-C})$ des Phenylsubstituenten am Phosphorliganden oder der $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Vibration der gesamten Phenyleinheit zugeordnet werden.⁶¹

In Tabelle 7 sind die wichtigsten Banden der freien und immobilisierten Komplexe **35** und **36** zusammengefasst.

	35 frei	35 ads	36 frei	36 ads
$\nu_s(\text{SiOCH}_3)$	2845	—	2843	—
$\nu(\text{CN})$	2278	2278	2271	2270
δ [Phenyl]	1438	1438	1437	1437

Tabelle 7: IR Banden in cm^{-1} von **35**, **36** frei und immobilisiert (ads)

Die freien und immobilisierten Reinstoffe **35** und **36** wurden zudem zudem mit ^{31}P MAS NMR Spektroskopie charakterisiert. In Abbildung 33 sind alle Spektren gegenübergestellt. Die chemische Verschiebung der Peaks der Festkörperspektren stimmt sehr gut mit denen in Lösung überein.

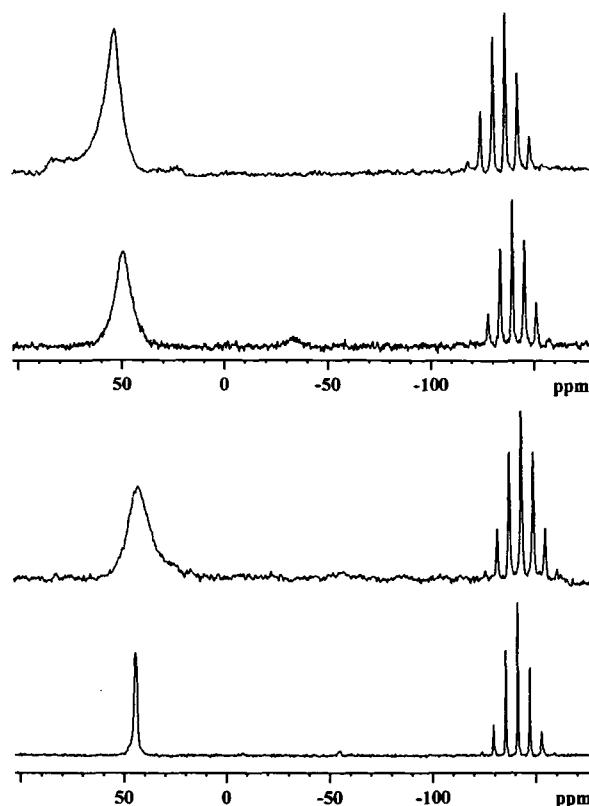


Abbildung 33: ^{31}P -CP MAS NMR Spektren von **35** und **36**, jeweils als reiner Feststoff (unten) und auf Silika adsorbiert (oben)

3.2.1.4 Bestimmung der Oberflächenbedeckung

Zur Bestimmung des Grades der Oberflächenbedeckung wurden zwei völlig unterschiedliche, unabhängige Methoden herangezogen, nämlich IR und ^{31}P -CP MAS NMR Spektroskopie unter Verwendung von internen Standards.

Für die Messungen mit FT-IR Spektroskopie wurden mit KBr Presslinge mit unterschiedlichen Mischungen von SiO_2 und nicht adsorbiert Komplexverbindung hergestellt. Durch das variierende Verhältnis von SiO_2 zu reiner Komplexverbindung sollten unterschiedliche Beladungen des Silikas simuliert werden. Zu betonen ist dabei, dass das verwendete Silika keinerlei chemisorbierten Komplex enthält. Es handelt sich um eine in der Vibrationskugelmühle hergestellte trockene Mischung von reinem Silica, reiner Komplexverbindung und KBr. Die eingesetzte Menge an KBr wurde stets konstant gehalten.

Die aus diesen Mischungen gewonnenen Presslinge wurden im IR gemessen. Daraufhin wurde eine bestimmte Bande, z.B. die Phenyldeformationsbande bei 1438 cm^{-1} , ausgewählt, integriert und anschließend die erhaltenen Werte gegen die Konzentration der Komplexverbindung in Massenprozent aufgetragen. Die Berechnung einer Regressionsgerade lieferte eine lineare Funktion der integrierten Bandenintensität in Abhängigkeit von der Konzentration. Anschließend wurde ein Pressling präpariert, der ein über den üblichen Adsorptionsprozess beladenes Silika enthielt. Das beladene Silica, das für diesen Pressling verwendet wurde, entsprach mengenmäßig der Mischung aus reinem Silica und reiner Komplexverbindung der Eichpresslinge. Auch die Menge an KBr wurde konstant gehalten. Durch Integration der Phenyldeformationsbande und Einsetzen in die so erhaltene Geradengleichung $y = 0.0934 x - 0.0037$ ($R^2 = 0.993$) konnte die Beladung des Silicas berechnet werden. Abbildung 34 soll die Vorgangsweise bei der Erstellung der Eichgeraden verdeutlichen. Die Beladung ist hier in Massenprozent, also Masse Komplex pro eingewogener Probe.

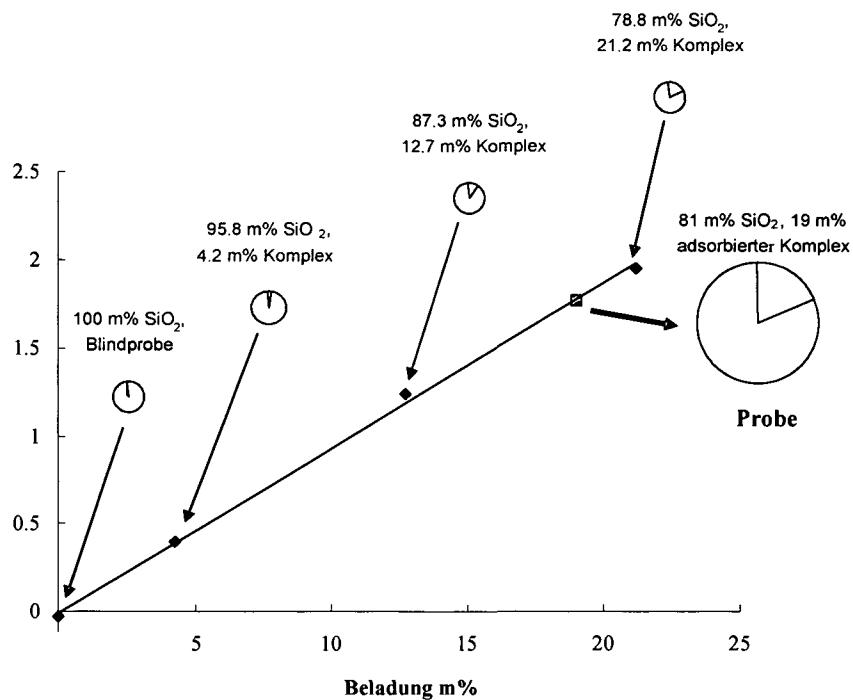


Abbildung 34: Ermittlung der Eichgeraden zur Bestimmung der Beladung von 35 auf SiO_2 durch IR-Spektroskopie; die Skala der y-Achse entspricht dem Integral der $\delta[\text{Phenyl}]$ -Bande

Die ^{31}P -CP MAS NMR Spektroskopie erlaubt ebenfalls eine quantitative Bestimmung der Beladung des Silikas mit Komplex und ermöglicht so eine Gegenprüfung der über IR-Spektroskopie erhaltenen Werte. Dazu wurde eine definierte Menge an Probe mit einer definierten Menge an Standard gemischt. Für die adsorbierten Komplexe 35 und 36 wurde Triphenylphosphinoxid ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$), für den freien Liganden Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($[\text{NBu}_4]^+\text{PF}_6^-$) verwendet. Anschließend wurden ^{31}P Single Pulse Messungen durchgeführt. Durch den Vergleich der Integrale der ^{31}P -Signale von, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$, P-Si und PF_6^- -Gegenion kann die Beladung des Silikas berechnet werden, wobei das Integral des Gegenions immer 1 gesetzt wurde. Abbildung 35 zeigt das Spektrum einer ^{31}P -CP MAS NMR Eichmessung für $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P-Si})]^+$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$.

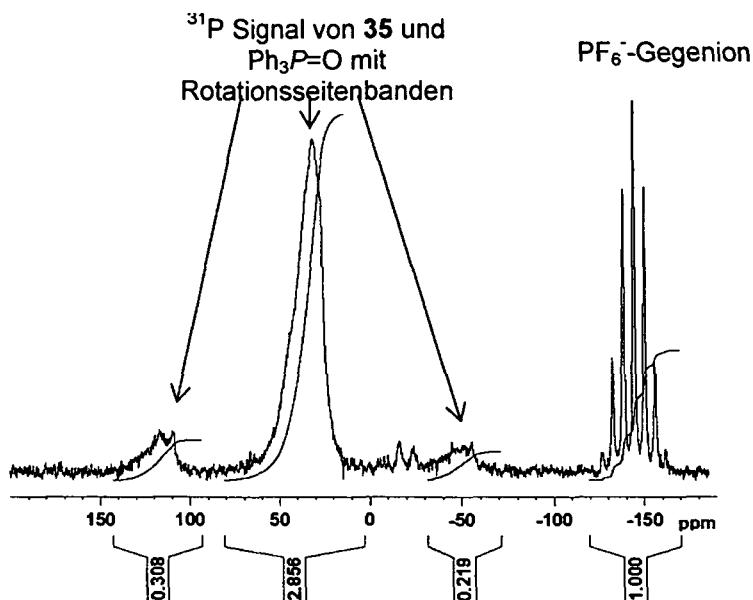


Abbildung 35: Bestimmung der Oberflächenbeladung von 35 auf SiO_2 durch ^{31}P -CP MAS NMR-Spektroskopie mit $\text{Ph}_3\text{P=O}$ als externem Standard. Das Integral für PF_6^- wurde 1 gesetzt.

Die Übereinstimmung der aus beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse war sehr gut. Die Daten sind in Tabelle 8 in Molekülen pro 100 nm^2 spezifischer Oberfläche des Silika und in mmol pro m^2 angegeben.

	P-Si		35 ads		36 ads	
	Mol/100 nm ²	mmol/m ² [10 ⁻⁴]	Mol/100 nm ²	mmol/m ² [10 ⁻⁴]	Mol/100 nm ²	mmol/m ² [10 ⁻⁴]
IR	52	8.63	52	8.63	18	2.99
^{31}P -CP MAS NMR	39	6.43	66	11.00	13	2.18

Tabelle 8: Bestimmung der Oberflächenbeladung von P-Si, 35 und 36

Aus den Ergebnissen der Bestimmung der Oberflächenbedeckung kann man ableiten, dass (i) die mögliche Beladung primär von der Größe des isolierten Liganden abhängt, da die Bedeckungsgrade für P-Si und 35 annähernd gleich sind. Mit Verbindung 36 hingegen kann nur etwa 30% der mit 35 erzielten Beladung erreicht werden. (ii) Die Oberflächenbedeckung von unsubstituierten, langkettigen Kohlenwasserstofffilmen, die man z.B. bei der Adsorption von Oktadecyltrimethoxysilan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OMe})_3$ erhält, beträgt etwa 500 Moleküle/100 nm². Das ist zehn Mal mehr als die mit den hier verwendeten Phosphin-substituierten Verbindungen erreichten Werte.⁶²

Dieser drastische Unterschied kann auf den großen Kegelwinkel der Phosphingruppe in Diphenylalkylphosphinen Ph_2PR zurückgeführt werden. Der große Platzbedarf des Phosphins scheint eine dichtere Packungsweise zu verhindern, wie sie bei unsubstituierten Kohlenwasserstoffen möglich ist. Dennoch sind die hier erreichten Beladungen fünf bis zehn Mal größer als die von literaturbekannten Verbindungen wie $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3\text{Ru}(\text{CO})_4$ oder $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$.

3.2.2 Redoxisomerisierung von Allylalkohol

Kulawiec und Trost zeigten,⁸ dass die Isomerisierung von Allylalkohol zum entsprechenden Aldehyd von dem Komplex $\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ in Anwesenheit von NH_4PF_6 katalysiert wird. Da der Katalysator jedoch relativ substitutionsinert ist, sind hohe Reaktionstemperaturen (typischerweise 100°C in Dioxan als Lösungsmittel) und hohe Konzentrationen an Komplex und NH_4PF_6 notwendig. In der Arbeitsgruppe wurde die Reaktion mit $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PR}_3)]^+$ mit R = Me, Ph, Cy durchgeführt, es zeigten sich bessere Umsätze und Reaktionsbedingungen. Die Katalyse sollte nun mit immobilisiertem 35 und 36, also einem sehr ähnlichen System, wiederholt werden. Setzt man den immobilisierten Komplex 35 (2 mg, 2.05 mol% des Präkatalysators) bei 60°C mit Allylalkohol in Fluorbenzol um, so erhält man quantitativ Propanal. Der Fortschritt der Reaktion wurde mit IR Spektroskopie kontrolliert (Abbildung 36).

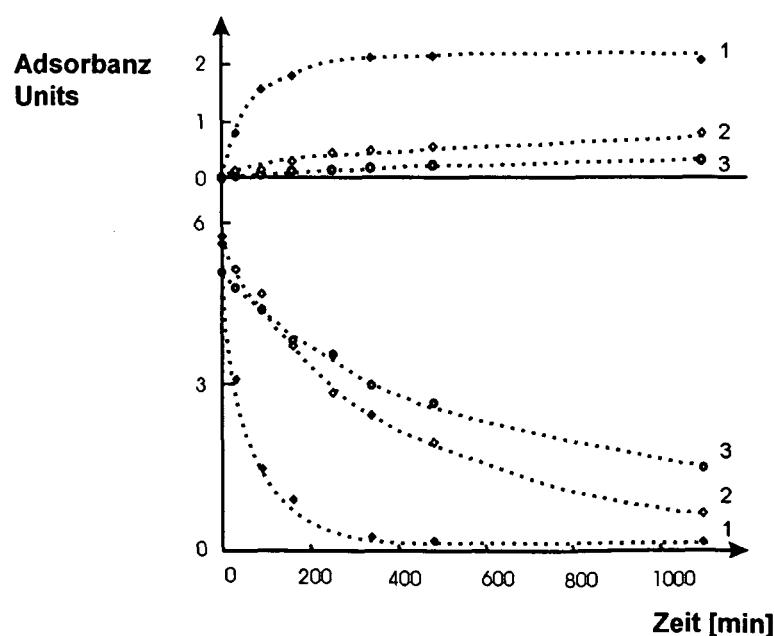


Abbildung 36: Intensität der Banden $\nu(\text{OH})$ bei 3620 cm^{-1} (unten) und $\nu(\text{CH})$ bei 2714 cm^{-1} (oben) für die Isomerisierung von Allylalkohol zu Propanal als Funktion der Reaktionszeit; 1, 2 und 3 kennzeichnen drei aufeinanderfolgende Katalysezyklen mit jeweils neuer Reaktionslösung

Der kleiner werdende OH-Peak des Allylalkohols bei 3620 cm^{-1} und der größer werdende Peak bei 2714 cm^{-1} (das ist einer der beiden CH-Peaks der CHO-Gruppe des entstehenden Aldehyds) wurden mittels IR überwacht. Die eigentlich sehr markante $\nu(\text{OH})$ Strettschwingung des Propanals konnte zur Auswertung nicht herangezogen werden, da diese durch die intensiven Si-O Strettschwingungen des SiO_2 überlagert werden. Nach jedem Reaktionszyklus wurde die Lösung mit Hilfe einer Spritze entfernt. Der Katalysator wurde getrocknet und durch 15-minütiges Spülen der Zelle mit trockenem Stickstoff regeneriert. Wie aus Abbildung 36 hervorgeht, ergeben sich nur im ersten Reaktionszyklus zufrieden stellende Umsetzungen des Allylalkohols. Im zweiten und dritten Zyklus erfolgt die Umsetzung zum Aldehyd bereits viel langsamer, obwohl die Intensität der OH-Bande des Allylalkohols nach wie vor abnimmt. Eine Nebenreaktion des Allylalkohols mit dem SiO_2 -Substrat konnte aber nach Messungen mit reinem SiO_2 , also ohne Katalysator, mit Allylalkohol in Fluorbenzol ausgeschlossen werden. Der adsorbierte Komplex zeigte jedoch auch nach drei Katalysezyklen noch die gleiche Intensität der $\nu(\text{C-C})/\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Vibration bei $\nu = 1438\text{ cm}^{-1}$ wie der frisch adsorbierte Katalysator. Zudem war das ^{31}P -CP MAS NMR Spektrum des recycelten Katalysators ident mit jenem von frisch immobilisiertem **35**. Ein „leaching“ des Komplexes erscheint also unwahrscheinlich, kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden. Der $\nu(\text{CN})$ -Peak bei $\nu = 2280\text{ cm}^{-1}$ war aber nach dem ersten Zyklus nicht mehr nachzuweisen, es liegt also der Schluß nahe, dass die ursprünglich aktive Verbindung dann nicht mehr vorliegt. Es wäre also möglich, dass die neu entstandene Spezies zwar noch katalytisch aktiv im Hinblick auf die Reaktion von Allylalkohol ist, aber diesen zu einem unbekannten anderen Produkt umsetzt, bei dem nachher keine OH-Gruppe mehr vorliegt. Der genaue Ablauf der Reaktion konnte nicht geklärt werden.

Die Katalyse wurde in einer zweiten Methode mit immobilisiertem **35** (80 mg, 0.15 mol% des Präkatalysators) in reinem Allylalkohol (1 mL) bei 70°C und einer Reaktionsdauer von 24h durchgeführt. Der Grad der Umsetzung zum Produkt wurde durch Ziehen von Proben und Messung von ^1H NMR Spektren kontrolliert. Nach 30 min, 3, 6 und 24h waren etwa 2, 18, 46 und 100% Propanal entstanden. Nebenprodukte wurden nicht detektiert. Nach 24h wurde der Katalysator durch Abdekantieren des Produkts, Trocknen des Substrats und Waschen mit n-Pentan rückgewonnen. Ein zweiter Reaktionszyklus wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt, bei dem aber nur mehr 8% des Endprodukts gefunden werden konnte. In einem weiteren Zyklus zeigte der Katalysator keine Aktivität mehr.

Der immobilisierte Komplex **36** zeigte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen bei beiden Methoden keinerlei katalytische Aktivität.

3.3 Immobilisierte Rhodium-Komplexe

Rhodiumkomplexe als Katalysatoren für Hydroformylierungs- und Hydrierungsreaktionen wurden auch schon in immobilisierter Form für zahlreiche Reaktionen verwendet.

- (i) Rhodium-Carbonylthiolatverbindungen auf Silika zeigen eine hohe katalytische Aktivität für die Hydroformylierung von 1-Okten schon bei milden Reaktionsbedingungen ($T = 60^\circ\text{C}$, 1 atm CO/H_2) in Anwesenheit eines Überschusses an Phosphinligand.⁶³ Mit $\text{P}(\text{OPh})_3$ wurden die höchsten Umsatzraten und Regioselektivitäten erzielt. Als Konkurrenzreaktion tritt jedoch auch Isomerisierung von 1-Okten auf.
- (ii) Zwitterionische Rh(I)-Verbindungen auf teilweise dehydroxyliertem Silika katalysieren die Hydrierung von Ethen und Propen in der Fest-Gas-Phase und die Hydrierung von Styrol und Hydroformylierung von 1-Hexen in der Fest-Flüssig-Phase. Die Bindung des Komplexes an die Oberfläche erfolgt über Wasserstoffbrücken zwischen einem Sulfonatliganden und OH-Gruppen des Silikas.⁶⁴
- (iii) Xanthen-basierte, diphosphinsubstituierte Rh-Verbindungen auf Polysilikat sind bei der Umsetzung von 1-Okten zu Nonanal und anschließender Hydrierung zu 1-Nonanol bei einem Druck von 50 atm aktiv.⁶⁵ Dabei konnten je nach Herstellung des Katalysators Unterschiede in der Selektivität festgestellt werden, was wahrscheinlich mit den variablen, sauren Eigenschaften des Silikas zu tun hat.⁶⁶
- (iv) Durch den Sol-Gel-Prozeß hergestellte heterogene Katalysatoren von Rh auf einer Polysiloxan-Matrix zeigten bei der Hydroformylierung von 1-Hexen bei 20 atm CO/H_2 eine durchschnittliche Turn Over Frequency (TOF) von $164 \text{ mol}_{\text{sub}} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$. Das Isomerenverhältnis von n/iso nimmt mit dem Überschuss an zugesetztem PPh_3 zu.⁶⁷
- (v) Kationische Rh(I) Komplexe mit modifiziertem 1,3-Bis(Diphenylphosphinylpropan) an Polysiloxan-basierten Liganden mit einem Spacer von sechs Methylengruppen wurden für die Hydrierung von 1-Hexen bei 10 atm H_2 eingesetzt. Die TOF lag bei bis zu $1394 \text{ mol}_{\text{sub}} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$.⁶⁸
- (vi) Die Aktivität eines Katalysators vom Wilkinson-Typ immobilisiert auf Silika ist bei der Hydrierung von Dodeken, Cyclohexanon und Bromstyrol bei 1.1 bar H_2 ähnlich jenen von homogenen Systemen.⁶⁹ Der Katalysator kann zudem leicht rückgewonnen werden und durchläuft viele Reaktionszyklen, bevor ein deutlicher Verlust an Aktivität eintritt.
- (vii) Rhodiumkomplexe mit Diphenylphosphin-funktionalisierten Carbosilandendrimeren wurden an der Hydroformylierung von 1-Okten bei 10 atm CO/H_2 getestet.⁷⁰

3.3.1 Synthese und Immobilisierung

3.3.1.1 Synthese von $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{P-Si})]$ und $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{P-Si})_2]$

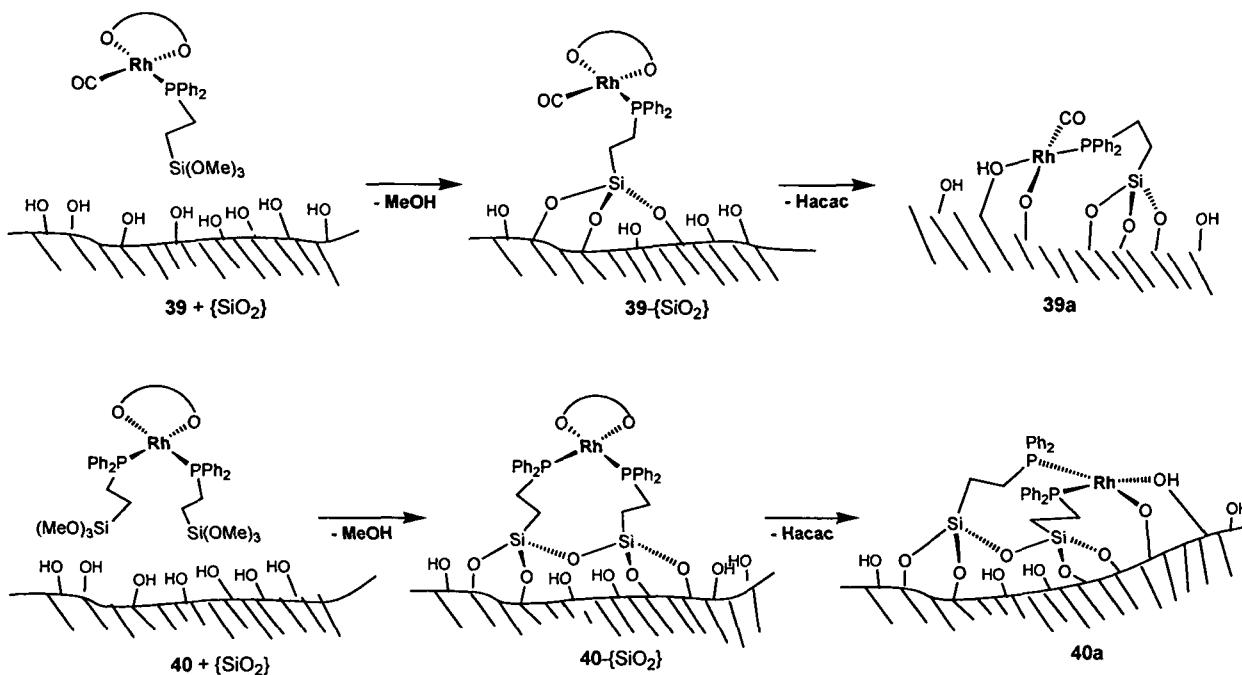
Für die hier durchgeführten Immobilisierungen und die darauffolgenden Katalysen wurde wiederum der Ligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ (P-Si) als Linker zur Oberfläche eingesetzt. Als Precursor wurden $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (37) und $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (38) eingesetzt, die nach Umsatz mit einem bzw. zwei Äquivalenten P-Si die gewünschten Verbindungen $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{P-Si})]$ (39) und $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{P-Si})_2]$ (40) mit je 83% Ausbeute ergaben. Durch die hohe π -Akzeptorstärke des CO in 37⁷¹ wird hier selektiv nur ein Carbonyl-Ligand durch P-Si ersetzt, während mit der labileren Ausgangsverbindung 38 die diphosphinsubstituierte Spezies hergestellt werden kann.⁷² Beide Verbindungen sind in ähnlicher Form als homogene Katalysatoren bekannt und werden in der Industrie eingesetzt. Der eine ist $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ und wird von Union Carbide seit fast 30 Jahren zur Hydroformylierung von Propylen in Anwesenheit eines Überschusses an PPh_3 verwendet (LPO Prozeß). Der andere Katalysator $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{POPh}_3)_2]$ ist bei der Hydroformylierung von ungesättigten Alkoholen, Dienen und Olefinen sowie bei der Hydrierung von Arenen aktiv.⁷³

Die freien Komplexe 39 und 40 wurden mit ^1H , ^{13}C { ^1H }, ^{31}P { ^1H } NMR, Festkörper-NMR, IR-Spektroskopie und Elementaranalysen charakterisiert. Besonders auffällig sind die Signale des Phosphors im ^{31}P { ^1H } NMR Spektrum, weil diese durch die Kopplung mit Rhodium für 39 zum Duplett und für 40 zum Triplet aufspalten sind. Im ^{31}P -CP MAS Spektrum ist diese Kopplung nicht aufgelöst, führt aber zu breiteren Signalen als bei den analogen Rutheniumkomplexen 35 und 36. Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung von 39 kommt bei 1975 cm^{-1} . Zum Vergleich erscheint jene von $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ bei 1982 cm^{-1} , was auf die etwas stärkeren σ -Donor-Eigenschaften von P-Si gegenüber PPh_3 hindeutet.

3.3.1.2 Immobilisierung der Rhodiumkomplexe

Die sauberen Rhodiumkomplexe wurden in analoger Weise wie die Rutheniumverbindungen auf Silika immobilisiert. 39 wurde vor der Adsorption nicht isoliert, sondern *in situ* das Silika im Schlenkrohr zugefügt, da das Produkt nur als grünes Öl erhalten wurde. Dieses entsprach zwar in den NMR-Messungen, war aber zur späteren Herstellung von KBr-Presslingen nicht geeignet. Es fiel jedoch beim ^{31}P -CP MAS Spektren der adsorbierten Verbindung 39 auf, dass die chemische Verschiebung von 38.1 ppm von jener des freien Komplexes ($\delta = 52.4\text{ ppm}$) stark abwich. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich die Koordination am Rhodium durch den Adsorptionsprozeß ändert.

Daher wurde eine GC-MS Analyse des als Lösungsmittel verwendeten Toluols durchgeführt. Darin wurde freies Acetylaceton (Hacac) gefunden, das durch Protonierung des Liganden acac durch die sauren OH-Gruppen des Silika entstehen kann und dadurch vom Metallzentrum abgespalten wird. Die nach der Immobilisierung vorliegenden Spezies werden also besser als $[\text{Rh}(\text{O}-\{\text{SiO}_2\})(\text{HO}-\{\text{SiO}_2\})(\text{CO})(\text{P}-\{\text{SiO}_2\})]$ (39a) und $[\text{Rh}(\text{O}-\{\text{SiO}_2\})(\text{HO}-\{\text{SiO}_2\})(\text{P}-\{\text{SiO}_2\})_2]$ (40a) formuliert.



Hacac konnte auch in einer Toluollösung nach Reaktion von Rhodiumkomplex und Phosphinligand auf Silika ($\text{P}-\{\text{SiO}_2\}$) und sogar mit reinem Silika, z.B. in Lösungen von 37 und $\text{P}-\{\text{SiO}_2\}$, 37 und SiO_2 und $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ und SiO_2 nachgewiesen werden. Das acac-Anion wird durch SiO^- und Si-OH ersetzt. Eine ähnliche Eliminierung von Hacac konnte schon beim Sol-Gel-Prozeß von $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{Siloxantphos})]$ mit Silika beobachtet werden.⁶⁷

3.3.1.3 Charakterisierung mit FT-IR und ^{31}P -CP MAS NMR

Es wurden zur Überprüfung der Reinheit der Rhodiumverbindungen IR-Spektren der freien und adsorbierten Komplexe gemessen. Da aber vom freien Komplex 39 wie schon erwähnt kein KBr-Pressling hergestellt werden konnte, wurde der Ausgangskomplex 37 für den Vergleich mit 39a herangezogen. Abbildung 37 zeigt die IR Spektren von 37 frei und 39a ads, wichtige Banden sind in Tabelle 9 aufgelistet und zugeordnet.

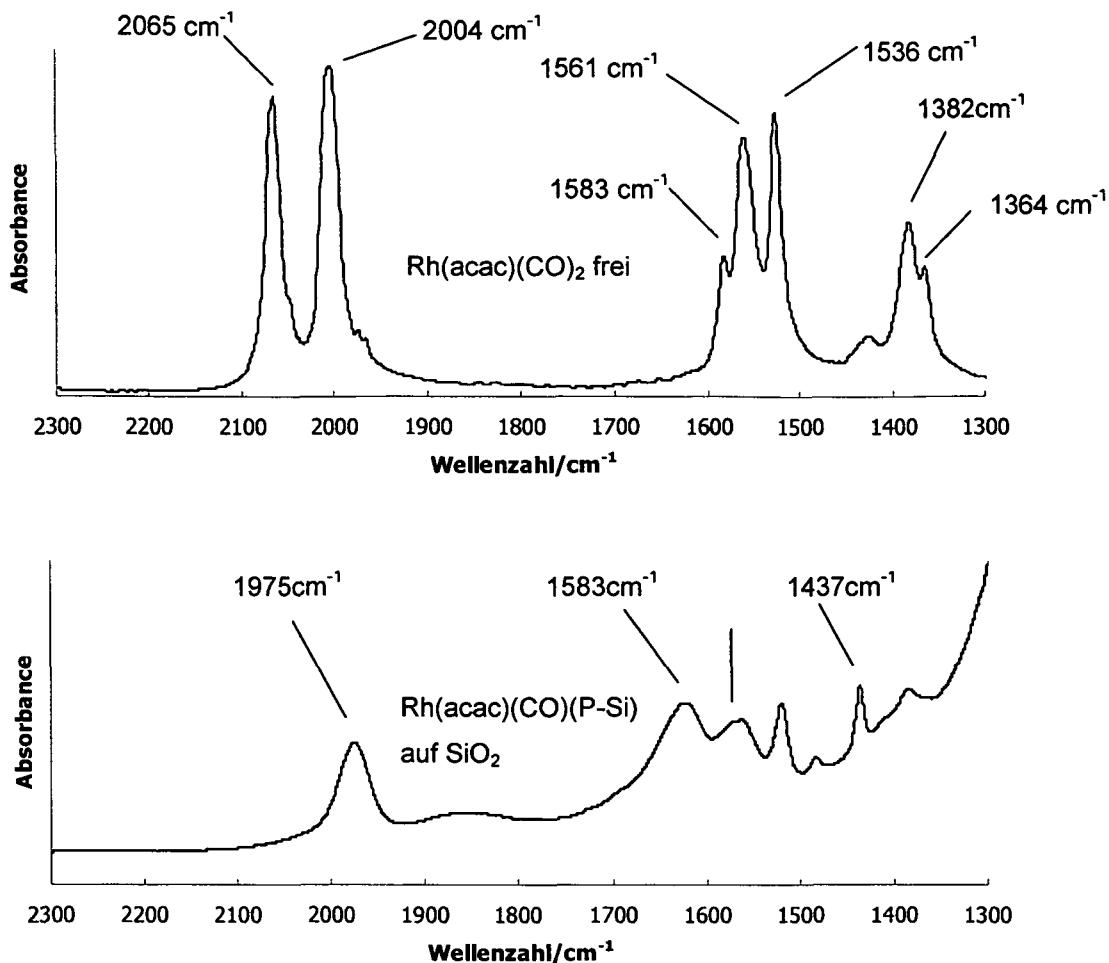


Abbildung 37: IR Spektren mit charakteristischen Banden von 37 frei (oben) und 39a auf Silika adsorbiert (unten)
Die Maßstäbe auf der Absorbance-Skala sind nicht gleich gewählt.

	37 frei	39a ads
$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	2845	—
$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	2278	—
$\nu(\text{CO})$		1975
δ [Phenyl]	—	1437

Tabelle 9: IR Banden in cm^{-1} von 37 frei und 39a ads

Die restlichen in den IR-Spektren sichtbaren Banden sind für 37 dem acac-Liganden und für 39a der sich bei der Immobilisierung ergebenden Spezies zuzuordnen.

Die Oberflächenbedeckung wurde nur mehr mit Festkörper NMR Spektroskopie bestimmt, da die IR und ^{31}P -CP MAS NMR Spektroskopie-Analysen bei den Rutheniumverbindungen eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse liefert hatte. Die Beladung von **39a** beträgt bei Verwendung von $[\text{NBu}_4]^+\text{PF}_6^-$ als externem Standard 44 Moleküle/100 nm 2 ($7.30 \cdot 10^4$ mmol/m 2).

3.3.2 Hydroformylierung von 1-Hexen

3.3.2.1 $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{P-Si})]$ als Katalysator

Als Produkte bei der Hydroformylierung von 1-Hexen mit **39a** mit $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ bei 10 atm erhält man die in Abbildung 38 dargestellten Aldehyde und das Isomerisierungsprodukt 2-Hexen. Das Produktverhältnis ist stark von der Art und Menge des als Cokatalysator zugesetzten Phosphins abhängig.

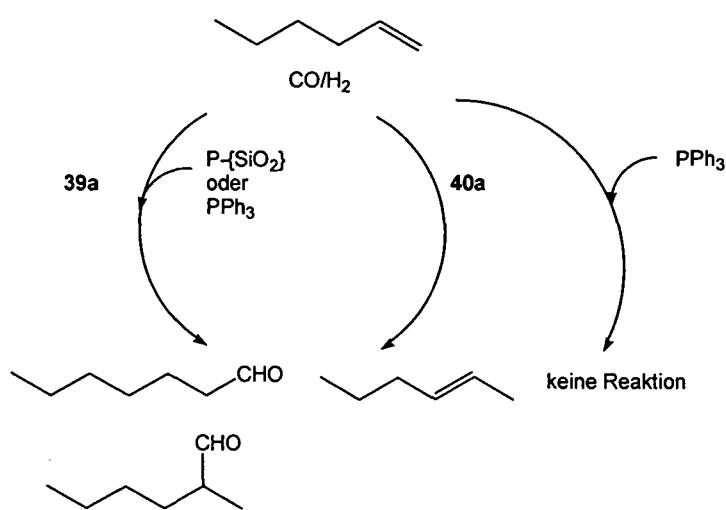


Abbildung 38: Reaktionsschema der Hydroformylierung von 1-Hexen mit **39a**

Erste Untersuchungen ergaben, dass ohne Zugabe von extra Phosphin zwar alles 1-Hexen umgesetzt wird, allerdings hauptsächlich zu 2-Hexen, es entstehen nur 17% der Aldehyde. Eine Blindprobe nur mit P-SiO_2 , also ohne Rhodiumkomplex, erbringt unter denselben Reaktionsbedingungen 5% 2-Hexen. Führt man die Reaktion in reinem 1-Hexen durch, erhält man nur 14% an Aldehyden und 71% 2-Hexen.

Cokat	[P] : [Rh]	Umsatz (%)	Aldehyde	2-Hexen	n/iso	% Rh
			Ausbeute (%)	Ausbeute (%)		
	0	98	17	81	2.0	1.65
P- $\{\text{SiO}_2\}$	1.3	92	46	46	2.6	
P- $\{\text{SiO}_2\}$	1.3 ^[b]	70	54	16	2.6	
P- $\{\text{SiO}_2\}$	2.6	86	53	33	2.7	
PPh ₃	5 ^[c]	96	14	82	2.6	1.65
PPh ₃	7.0 ^[c]	99	59	40	2.3	1.1
PPh ₃	7.0 ^[c,d]	94	41	53	2.9	
PPh ₃	9.5 ^[c]	98	86	12	2.7	1.1
PPh ₃	19.0 ^[c]	98	94	4	3.6	

Tabelle 10: Hydroformylierung von 1-Hexen mit **39a**^[a]

[a] Reaktionsbedingungen: T = 80°C, 10 atm H₂/CO, 5h, 1.5 mL Toluol, 1.5 mL 1-Hexen, [1-Hexen] : [Rh] = 2400

[b] Katalytor **39a** vor Substratzugabe aktiviert (3h in Toluol bei T = 80°C und 10 atm H₂/CO)

[c] Reaktionszeit = 2.5h

[d] Katalysator regeneriert und mit neuem PPh₃ wiederverwendet

Die Reaktion wurde also mit Toluol als Lösungsmittel mit verschiedenen Mengen an P- $\{\text{SiO}_2\}$ und PPh₃ durchgeführt. Auch der recycelte Katalysator wurde getestet. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der durchgeföhrten Katalysen mit Toluol als Lösungsmittel sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Je größer der Überschuss an immobilisiertem Phosphinliganden P- $\{\text{SiO}_2\}$ ist, desto mehr verschiebt man das Verhältnis der Produkte zugunsten der Aldehyde. Mit einem vor der Katalyse mit H₂/CO aktivierten Katalysator wurden die besten Ergebnisse erzielt (54% Aldehyde, 16% 2-Hexen). Der Einsatz von freiem PPh₃ als zugesetztem Phosphin ist noch effektiver, abhängig von der jeweiligen Konzentration. Beim niedrigsten untersuchten [PPh₃] : [Rh]-Verhältnis von 5 entsprach der Umsatz nur jenem ohne Zugabe von Phosphin (82% 2-Hexen). Verdoppelt man aber die Konzentration an PPh₃, so erhält man schon 86% an Aldehyden und bei weiterer Verdopplung 94% Aldehyde bei einem Gesamtreaktionsumsatz von 98%. Die ICP-Analysen des Katalysators vor und nach der Hydroformylierung zeigten eine Abnahme der Rh-Konzentration von 1.65% bei reinem **39a** auf 1.1% nach der Reaktion. Dies deutet also auf ein teilweises „leaching“ des Katalysators hin. Daher kann eine zusätzliche katalytische Aktivität von homogen gelöstem Komplex nicht ausgeschlossen werden. Setzt man den rückgewonnenen Katalysator in einem weiteren Reaktionszyklus ein, so entsteht noch mehr vom Isomerisierungsprodukt 2-Hexen (82-86%), während der Anteil der Aldehyde weiter sinkt (13-15%).

3.3.2.2 [Rh(acac)(P-Si)₂] als Katalysator

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie mit **39a** wurden auch mit **40a** Katalysen mit 1-Hexen durchgeführt. Die Reaktion in reinem 1-Hexen lieferte nur 29% an 2-Hexen und Spuren an Aldehyden. Mit Toluol als Lösungsmittel wurden wieder bessere Ergebnisse erzielt (65% 2-Hexen, 5% Aldehyde). **40a** lieferte auch nach drei Katalysezyklen noch die gleichen Reaktionsumsätze, das Hauptprodukt war jedoch immer 2-Hexen, nur bis zu 7% an Aldehyden konnten erreicht werden. Der Katalysator ist also hauptsächlich bei der Isomerisierung von 1-Hexen aktiv, die Hydroformylierung findet praktisch nur als Nebenreaktion statt. Extra zugesetztes PPh_3 verschlechterte in diesem Fall den Reaktionsumsatz, es konnten dann nur 4% 2-Hexen isoliert werden.

Katalysator (g)	Lösungs mittel	Umsatz (%)	2-Hexene	Aldehyde	n/iso
			Ausbeute (%)	Ausbeute (%)	
0.08	-	30	29	1	1.3
0.08	Toluol	70	65	5	1.9
0.08 ^[b]	Toluol	97	90	7	1.4
0.07 ^[c]	Toluol	96	89	7	1.4

Tabelle 11: Hydroformylierung von 1-Hexen mit **40a**^[a]

[a] Reaktionsbedingungen: $T = 80^\circ\text{C}$, 10 atm H_2/CO , 5h, 1.5 mL Toluol, 1.5 mL bzw. 3 mL 1-Hexen,

[1-Hexen] : [Rh] = 3200

[b] Zweiter Zyklus mit regeneriertem Katalysator

[b] Dritter Zyklus mit regeneriertem Katalysator

3.3.3 Hydrierung von Benzol und Toluol

Hydroformylierungskatalysatoren sind auch meist bei der Hydrierung von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen aktiv. Es wurde also auch diese Reaktion mit der Verbindung **39a** untersucht. Als Substrate wurden Benzol und Toluol eingesetzt, die sich innerhalb von 5h mit Ausbeuten von 14-17% zu Cyclohexan und Methylcyclohexan umsetzten (Tabelle 12). Behandelt man den Katalysator bei $T = 90^\circ\text{C}$ in 10.5 atm H_2 3h lang vor, so steigt die Ausbeute auf 31% Cyclohexan. Der gegenteilige Effekt tritt bei Anwendung von H_2/CO vor Benzolzugabe ein, in diesem Fall konnte gar kein Katalyseprodukt erhalten werden. Bei Einsatz des aus der Hydroformylierung von 1-Hexen rückgewonnenen Katalysators konnten immerhin 7% Cyclohexan gefunden werden. Es scheint also, dass CO durch die starke Bindung an das Metallzentrum die Hydrierung hemmt.

Substrat	Vorbehandlung des Katalysators	Produkt	Ausbeute (%)	TOF h ⁻¹
Benzol		Cyclohexan	14	274
Benzol	Rückgewonnen nach Benzol-Hydrierung ^[b]	Cyclohexan	17	494
Benzol	3h, 10.5 atm H ₂	Cyclohexan	31	608
Benzol	3h, 10.5 atm H ₂ /CO	-	-	
Benzol	Rückgewonnen nach Hydroformylierung (5 h)	Cyclohexan	7	137
Toluol		Methylcyclohexan	17	278

Tabelle 12: Hydrierung von Benzol und Toluol mit 39a^[a]

[a] Reaktionsbedingungen: T = 90°C, 10.5 atm H₂, 5h, 4 mL Substrat (kein Lösungsmittel), m_{cat} = 0.03g (1.65% Rh)

[b] m_{cat} = 0.02g

3.4 Zusammenfassung

Die einfach und in guten Ausbeuten herzustellenden mono- und diphosphinsubstituierten Ruthenium- und Rhodiumkomplexe **35** und **36**, **39** und **40** wurden durch bekannte Arbeitsmethoden auf aktiviertes Silika adsorbiert. Mit Hilfe von IR, ¹H und ³¹P-CP MAS Spektroskopie konnten alle Produkte vollständig charakterisiert und der Verlauf der Katalysen verfolgt werden.

- (i) Das Maß der Oberflächenbedeckung wurde einerseits durch Messung von FT-IR Spektren an Proben mit bekannter Zusammensetzung ermittelt. Daraus konnte eine Eichgerade für immobilisiertes **35** durch Integration ausgewählter Banden erstellt werden. Parallel zu dieser Methode wurde ³¹P-CP MAS Spektroskopie zur Auswertung der Beladung herangezogen, indem Spektren der immobilisierten Verbindungen zusammen mit einem externen Standard gemessen wurden. Das Verhältnis der Integrale ergibt nach kurzer Rechnung die gesuchten Daten. Die Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden war sehr gut.
- (ii) Der Grad der Beladung mit den Rutheniumkomplexen ist im Vergleich zu Verbindungen mit unsubstituierten Kohlenwasserstoffketten als Linkern deutlich kleiner, jedoch gegenüber Komplexen mit demselben Liganden um fünf bis zehn Mal größer.
- (iii) **35** und **36** auf Silika wurden an der Redoxisomerisierung von Allylalkohol zu Propanal getestet. **35** auf SiO₂ war bei der Umsetzung aktiv und konnte auch mit einfachen Methoden

rückgewonnen werden. Nach einem Katalysezyklus wurde jedoch die Aktivität bereits deutlich geringer. Als Produkt wurde ausschließlich Propanal erhalten. Durch IR Spektroskopie konnte beobachtet werden, dass der Katalysator schon nach einem Zyklus eine andere Spezies bildet und daher stark an katalytischer Aktivität einbüßt. Im Gegensatz zu adsorbiertem **35** katalysiert **36** die Umsetzung von Propanal zu Allylalkohol nicht.

- (iv) Bei der Immobilisierung der Rhodiumkomplexe **39** und **40** wird der acac-Ligand durch die OH-Gruppen des Silikas protoniert und spaltet sich als Hacac vom Metall ab. An der Oberfläche liegen dann vermutlich die Spezies $[\text{Rh}(\text{O}-\{\text{SiO}_2\})(\text{HO}-\{\text{SiO}_2\})(\text{CO})(\text{P}-\{\text{SiO}_2\})]$ (**39a**) und $[\text{Rh}(\text{O}-\{\text{SiO}_2\})(\text{HO}-\{\text{SiO}_2\})(\text{P}-\{\text{SiO}_2\})_2]$ (**40a**) vor. Die Oberflächenbedeckung von **39a** liegt im Bereich jener der Rutheniumkomplexe.
- (v) Die Reaktion von 1-Hexen mit H_2/CO zu 2-Hexen und einem Isomerengemisch aus Aldehyden wird sowohl von **39a** als auch **40a** katalysiert, hauptsächlich entsteht jedoch immer das reine Isomerisierungsprodukt 2-Hexen. Einen besonders starken Einfluß auf den Umsatz und das Produktverhältnis haben das verwendete Lösungsmittel, und die Art und Menge des als Cokatalysators zugesetzten Phosphins.
- (vi) Die Verbindung **39a** ist auch bei der Hydrierung von Benzol und Toluol mit H_2 aktiv, man erhält jedoch nur mäßige Ausbeuten.

Experimenteller Teil

Abkürzungen

acac	Acetylaceton
apic	2-Amino-4-picolin
apy	2-Aminopyridin
CH ₂ Cl ₂	Methylenchlorid
CHCl ₃	Chloroform
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadien
dapy	deprotoniertes 2-Aminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et ₂ O	Diethylether
Fc	Ferrocenyl
Im	Imidazol
mapy	2-(Methylamino)pyridin
mepy	2-Methylpyridin
MG	Molekulargewicht
Np	Naphthyl
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
Tp	Trispyrazolylborat

Allgemeines

Alle Experimente wurden unter Inertgas (Argon) mit Hilfe von Schlenktechnik durchgeführt. Verwendete Reagenzien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften gereinigt und getrocknet.⁷⁴ Der verwendete Petrolether besitzt einen Siedebereich von 50-70°C. Deuterierte Lösungsmittel wurden bei Aldrich gekauft und über 4 Å Molekularsieb aufbewahrt. [RuCp(CH₃CN)₃]PF₆ (**1**)⁷⁵, [RuCp(PMe₃)(CH₃CN)₂]PF₆ (**2a**), [RuCp(PPh₃)(CH₃CN)₂]PF₆ (**2b**) und [RuCp(P*i*Pr₃)(CH₃CN)₂]PF₆ (**2c**), [RuCp(SbPh₃)(CH₃CN)₂]PF₆ (**3**), [RuCp(CO)(CH₃CN)₂]PF₆ (**4**), [RuTp(COD)Cl] (**5**)⁷⁶ und [RuCl₂(PPh₃)₃] (**33**)⁷⁷ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Auch die verwendeten Rhodiumprecursoren Rh(acac)(CO)₂ (**37**) und Rh(acac)(C₂H₄)₂ (**38**) sind literaturbekannt.⁷⁸

^1H , ^{13}C { ^1H } und ^{31}P { ^1H } NMR Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE-250 Spektrometer aufgenommen und gegen SiMe_4 und H_3PO_4 (85%) referenziert. Die Zuordnungen der ^1H und ^{13}C { ^1H } Signale wurden durch ^1H -COSY, 135-DEPT und HMQC(^1H - ^{13}C) Experimente bestätigt. Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Wien erstellt. FT-IR Spektren wurden an Mattson RS-10000 und einem Perkin-Elmer 16PC FT-IR Spektrometer aufgenommen.

1 Komplexe aus Iminen

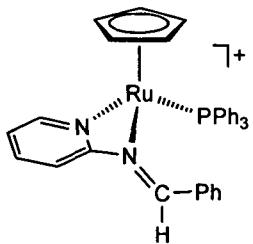
Ligandensynthese

Die Liganden (*E*)-*N*-(Phenylmethylene)-2-pyridinamin (py-N=CHPh), (*E*)-*N*-(Methoxyphenylmethylene)-2-pyridinamin (py-N=CH-p-Ph-OMe), (*E*)-*N*-(Naphthalenylmethylene)-2-pyridinamin (py-N=CHNp) und (*E*)-*N*-(Phenylmethylene)-2-picollyamin (py-CH₂-N=CHPh) wurden nach folgender allgemeiner Vorschrift hergestellt.⁷⁹

2-Aminopyridin (2 g, 0.021 mol) bzw. 2-Picollyamin (1.7 g, 0.015 mol) wurden mit äquimolaren Mengen von Benzaldehyd, 4-Anisaldehyd und Naphthaldehyd in 50 mL CH_2Cl_2 gelöst und nach Zugabe von ca. 25 g Molekularsieb (4 Å) 60h bei RT gerührt. Das Molsieb wurde abfiltriert und mit 10 mL CH_2Cl_2 gewaschen. Das jeweilige Filtrat wurde zur Trockene eingedampft, und die erhaltenen Rückstände am Hochvakuum getrocknet. Es wurden Ausbeuten von 87-89% erhalten. Die Produkte liegen als weiße bis gelbliche, wässrige Feststoffe vor und wurden unter Argon bei +4°C gelagert.

Der auf Ferrocenaldehyd basierende Ligand (*E*)-*N*-(Ferrocenylmethylene)-2-pyridinamin (py-N=CHFc) wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert.⁸⁰

2-Aminopyridin (1.6 g, 0.017 mol) wurde mit Ferrocenaldehyd (3.6 g, 0.017 mol) in 40 mL THF gelöst und nach Zugabe von ca. 25 g Molekularsieb (4 Å) 24h unter Rückfluß erhitzt. Das Molsieb wurde abfiltriert und mit 10 mL THF gewaschen. Das Filtrat wurde zur Trockene eingedampft, und der Rückstand am Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 4.4 g (89%) des ziegelroten, pulverförmigen Feststoffes.

[RuCp(PPh₃)(κ²N,N'-py-N=CHPh)]PF₆ (6a)

(E)-N-(Phenylmethylen)-2-pyridinamin (py-N=CHPh) (35 mg 0.191 mmol) und **2b** (100 mg, 0.159 mmol) wurden in CH₂Cl₂ (5 mL) 15 h bei RT gerührt, wobei sich die anfangs gelbe Lösung sofort dunkelrot färbte. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Produkt 2 x mit je 10 mL Et₂O gewaschen und als ziegelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 92 mg (77%)

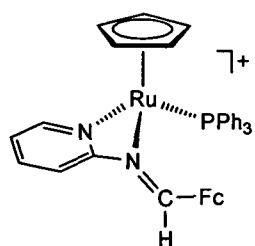
Elem. Berech. für: C₃₅H₃₀F₆N₂P₂Ru (MG: 755.65): C, 55.63; H, 4.00. Gefunden: C, 55.61; H, 3.97.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 9.41 (d, J_{HH} = 1.11 Hz, 1H, N=CHPh), 8.61 (d, J_{HH} = 5.21 Hz, 1H, Py⁶), 8.40-8.32 (m, 2H, N=CHPh), 7.90-7.80 (m, 1H, N=CHPh), 7.79 (vt, J_{HH} = 7.19 Hz, 1H, Py⁴), 7.70-7.59 (m, 2H, N=CHPh), 7.48-7.22 (m, 17H, PPh₃, Py³, Py⁵), 4.79 (s, 5H, RuCp).

¹³C {¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 167.1 (1C, Py⁶), 164.5 (J_{CP} = 1.7 Hz, 1C, Py²), 152.5 (J_{CP} = 1.2 Hz, 1C, N=CHPh), 138.9 (J_{CP} = 1.2 Hz, 1C, N=CHPh), 135.2 (2C, N=CHPh), 133.7 (J_{CP} = 42.0 Hz, 3C, Ph¹), 133.6 (J_{CP} = 11.5 Hz, 6C, Ph^{2,6}), 132.5 (1C, N=CHPh¹), 130.6 (J_{CP} = 2.3 Hz, 3C, Ph⁴), 130.4 (1C, Py⁴), 129.5 (2C, N=CHPh), 128.9 (J_{CP} = 9.8 Hz, 6C, Ph^{3,5}), 126.0 (J_{CP} = 1.2 Hz, 1C, Py³), 110.1 (J_{CP} = 1.2 Hz, 1C, Py⁵), 75.5 (J_{CP} = 2.3 Hz, 5C, RuCp).

³¹P {¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 51.0 (PPh₃), -143.0 (¹J_{PF} = 707.1 Hz, PF₆).

Durch Etherdiffusion in eine Acetonlösung der Verbindung wurden rote, tafelige Kristalle erhalten, die für die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

[RuCp(PPh₃)(κ²N,N'-py-N=CHFc)]PF₆ (6b)

Der Komplex wurde analog zu **6a** mit **2b** (100 mg, 0.152 mmol) und (E)-N-(Ferrocenylmethylen)-2-pyridinamin (py-N=CHFc) (44 mg, 0.152 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 105 mg (80%)

Elem. Berech. für: C₃₉H₃₄F₆FeN₂P₂Ru (MG: 863.57): C, 54.24; H, 3.97. Gefunden: C, 54.29; H, 4.04.

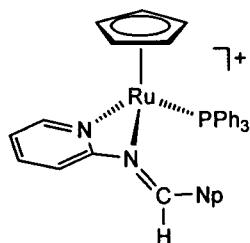
¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 9.20 (s, 1H, N=CHFc), 8.52 (d, J_{HH} = 4.42 Hz, 1H, Py⁶), 7.77 (vt, J_{HH} = 7.84 Hz, 1H, Py⁴), 7.55-7.15 (m, 17H, PPh₃, Py³, Py⁵), 5.26-5.17 (m, 1H, FeCp^s), 5.06-4.99 (m, 1H, FeCp^s), 4.97-4.87 (m, 2H, FeCp^s), 4.69 (s, 5H, RuCp), 4.26 (s, 5H, FeCp).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 169.7 (1C, Py⁶), 164.5 (1C, Py²), 151.9 (J_{CP} = 1.4 Hz, 1C, N=CHFc), 138.1 (1C, Py⁴), 133.7 (J_{CP} = 40.6 Hz, 3C, Ph¹), 133.3 (J_{CP} = 11.0 Hz, 6C, Ph^{2,6}), 130.1 (J_{CP} = 2.2 Hz, 3C, Ph⁴), 128.5 (J_{CP} = 9.9 Hz, 6C, Ph^{3,5}), 123.9 (1C, Py³), 109.2 (1C, Py⁵), 75.8 (1C, FeCp^{s1}), 74.8 (1C, FeCp^s), 74.7 (1C, FeCp^s), 74.5 (5C, RuCp), 74.5 (1C, FeCp^s), 71.9 (1C, FeCp^s), 70.2 (5C, FeCp).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 49.7 (PPh_3), -144.2 ($^1\text{J}_{\text{PF}} = 719.5 \text{ Hz}$, PF_6^-).

Durch langsames Verdampfen einer Acetonlösung konnten rotviolette Kristalle eines Acetonsolvates der Verbindung erhalten werden.

[RuCp(PPh₃)(κ²N,N'-py-N=CHNp)]PF₆ (6c)



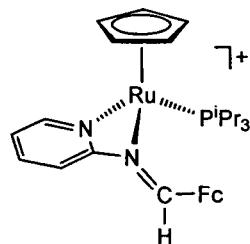
Im NMR-Rohr wurden **2b** (50 mg, 0.080 mmol) und (*E*)-*N*-(Naphtalenylmethylen)-2-pyridinamin (py-N=CHNp) (23 mg, 0.080 mmol) in Aceton-d₆ (0.5 mL) gelöst. Die Farbe wechselte sofort von gelb nach dunkelrot. Nach 12h bei RT wurden NMR Spektren gemessen, die einen vollständigen Umsatz zu **6c** zeigten.

$C_{39}H_{32}F_6N_2P_2Ru$ (MG: 805.70)

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 10.24 (s, 1H, N=CHNp), 9.27 (d, $J_{HH} = 7.31$ Hz, 1H, Py⁶), 8.64 (td, $J_{HH1} = 5.28$ Hz, $J_{HH2} = 0.80$ Hz, 1H, Py⁴), 8.15-7.99 (m, 1H, Py³), 7.90-7.80 (m, 1H, Py⁵), 7.78-7.58 (m, 7H, Np), 7.47-7.16 (m, 15H, PPh₃), 4.76 (d, $J_{HH} = 0.16$ Hz, 5H, RuCp).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 164.0 (1C, Py²), 162.9 (1C, Py⁶), 152.1 (1C, N=CHNp), 138.4 (1C, Py⁴), 136.9, 135.5, 134.0 (3C, Np), 133.3 (J_{CP} = 41.5 Hz, 3C, Ph¹), 133.2 (J_{CP} = 11.5 Hz, 6C, Ph^{2,6}), 132.3 (1C, Np), 130.2 (J_{CP} = 2.2 Hz, 3C, Ph⁴), 129.3, 128.7 (2C, Np), 128.5 (J_{CP} = 9.9 Hz, 6C, Ph^{3,5}), 128.0, 127.1, 125.6, 124.8 (4C, Np), 122.2 (1C, Py³), 110.2 (1C, Py⁵), 75.3 (J_{CP} = 2.1 Hz, 5C, RuCp).

^{31}P { ^1H } NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 49.7 (PPh_3), -144.1 ($^1\text{J}_{\text{PF}} = 719.5$ Hz, PF_6).

[RuCp(P*i*Pr₃)(κ²N,N'-py-N=CHFc)]PF₆ (6d)

Der Komplex wurde analog zu **6a** mit **2c** (50 mg, 0.090 mmol) und py-N=CHFc (26 mg, 0.090 mmol) hergestellt.

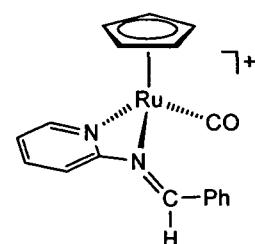
Ausbeute: 49 mg (71%)

Elem. Berech. für: C₃₀H₄₀F₆FeN₂P₂Ru (MG: 761.52): C, 47.32; H, 5.29. Gefunden: C, 47.41; H, 5.33.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 9.64 (s, 1H, N=CHFc), 8.64 (d, J_{HH1} = 5.03 Hz, 1H, Py⁶), 7.96 (t, J_{HH} = 7.99 Hz, 1H, Py⁴), 7.66 (d, J_{HH} = 8.45 Hz, 1H, Py³), 7.41 (dd, J_{HH1} = 7.54 Hz, J_{HH2} = 5.25 Hz, 1H, Py⁵), 5.31-5.22 (m, 1H, FeCp^s), 5.09-5.01 (m, 1H, FeCp^s), 5.00-4.90 (m, 2H, FeCp^s), 4.72 (s, 5H, RuCp), 4.45 (s, 5H, FeCp), 2.26 (m, J_{PH} = 7.27 Hz, 3H, CH), 1.14 (ddd, J_{HH1} = 12.90 Hz, J_{HH2} = 7.20 Hz, J_{HH3} = 2.43 Hz, 18H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 170.1 (1C, Py⁶), 165.5 (1C, Py²), 153.0 (1C, N=CHFc), 138.5 (1C, Py⁴), 124.1 (1C, Py³), 108.5 (1C, Py⁵), 76.0 (1C, FeCp^{s1}), 74.9 (1C, FeCp^s), 74.6 (1C, FeCp^s), 73.2 (1C, FeCp^s), 72.9 (1C, FeCp^s), 71.7 (J_{CP} = 1.35 Hz, 5C, RuCp), 70.4 (5C, FeCp).

³¹P {¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 52.2 (P*i*Pr₃), -144.1 (¹J_{PF} = 708.1 Hz, PF₆).

[RuCp(CO)(κ²N,N'-py-N=CHPh)]PF₆ (7a)

Py-N=CHFc (87 mg 0.475 mmol) und **4** (200 mg, 0.475 mmol) wurden in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst und 20 h bei 60°C gerührt. Die gelbe Lösung wurde nach Einengen der Reaktionslösung auf ca. 1 mL mit Et₂O gefällt, abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und als gelbes Produkt erhalten.

Ausbeute: 203 mg (82%)

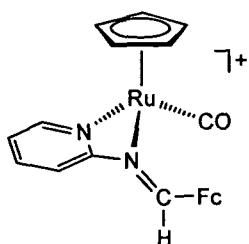
Elem. Berech. für: C₁₈H₁₅F₆N₂OPRu (MG: 521.37): C, 41.47; H, 2.90. Gefunden: C, 41.42; H, 2.86.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 9.84 (s, 1H, N=CHPh), 8.66 (d, J_{HH} = 5.37 Hz, 1H, Py⁶), 8.41-8.32 (m, 2H, Ph), 8.27 (dt, J_{HH1} = 8.06 Hz, J_{HH2} = 1.37 Hz, 1H, Py⁴), 7.97 (d, J_{HH} = 8.53 Hz, 1H, Py³), 7.90-7.80 (m, 1H, Ph), 7.78-7.68 (m, 2H, Ph), 7.66 (ddd, J_{HH1} = 7.62 Hz, J_{HH2} = 5.49 Hz, J_{HH3} = 0.59 Hz, 1H, Py⁵), 5.40 (s, 5H, RuCp).

^{13}C { ^1H } NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 200.5 (1C, CO), 170.4 (1C, Py⁶), 165.6 (1C, Py²), 153.0 (1C, N=CHPh), 140.7 (1C, Py⁴), 135.8 (1C, Ph⁴), 131.4 (1C, Ph¹), 130.9 (2C, Ph^{2,6}), 129.5 (2C, Ph^{3,5}), 126.2 (1C, Py³), 110.9 (1C, Py⁵), 81.2 (5C, RuCp).

Durch Etherdiffusion in eine Acetonlösung der Verbindung wurden gelbe Kristalle erhalten, die für die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

[RuCp(CO)(κ^2 N,N'-py-N=CHFc)]PF₆ (7b)



Der Komplex wurde analog zu **6a** mit **4** (50 mg, 0.090 mmol) und py-N=CHFc (26 mg, 0.090 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 132 mg (89%)

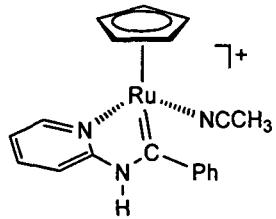
Elem. Berech. für: C₂₂H₁₉F₆FeN₂OPRu (MG: 629.29): C, 41.99; H, 3.04. Gefunden: C, 41.87; H, 3.10.

^1H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 9.67 (s, 1H, N=CHFc), 8.53 (d, $J_{HH} = 5.18$ Hz, 1H, Py⁶), 8.14 (dt, $J_{HH1} = 8.14$ Hz, $J_{HH2} = 1.27$ Hz, 1H, Py⁴), 7.80 (d, $J_{HH} = 8.38$ Hz, 1H, Py³), 7.52 (dd, $J_{HH1} = 7.54$ Hz, $J_{HH2} = 5.41$ Hz, 1H, Py⁵), 5.38 (s, 5H, RuCp), 5.14-4.92 (m, 4H, FeCp^s), 4.47 (s, 5H, FeCp).

^{13}C { ^1H } NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 200.7 (1C, CO), 171.0 (1C, Py⁶), 166.0 (1C, Py²), 152.7 (1C, N=CHFc), 140.4 (1C, Py⁴), 124.2 (1C, Py³), 109.9 (1C, Py⁵), 81.9 (1C, FeCp^s), 81.1 (5C, RuCp), 76.4 (1C, FeCp^s), 76.3 (1C, FeCp^s), 75.7 (1C, FeCp^s), 74.6 (1C, FeCp^{s1}), 71.0 (5C, FeCp).

Durch Etherdiffusion entstanden aus einer Lösung aus Aceton violette Kristalle.

[RuCp(CH₃CN)(=C(Ph)NH-py)]PF₆ (8a)



Zu einer Lösung von **1** (100 mg, 0.230 mmol) in CH₂Cl₂ (6 mL) wurde py-N=CHPh (42 mg, 0.230 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15h bei 60°C gerührt, dabei änderte sich die Farbe von gelb auf dunkelrot. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Et₂O gewaschen (2 x 5 mL) und im Hochvakuum getrocknet.

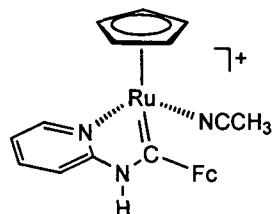
Ausbeute: 99 mg (80%)

Elem. Berech. für: $C_{19}H_{18}F_6N_3PRu$ (MG: 534.41): C, 42.70; H, 3.40. Gefunden: C, 42.68; H, 3.44.

1H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 12.62 (bs, 1H, NH), 9.14 (dd, $J_{HH1} = 5.84$ Hz, $J_{HH2} = 0.79$ Hz, 1H, Py⁶), 8.06 (ddd, $J_{HH1} = 8.53$ Hz, $J_{HH2} = 7.19$ Hz, $J_{HH3} = 1.42$ Hz, 1H, Py⁴), 7.89 (dd, $J_{HH1} = 8.21$ Hz, $J_{HH2} = 0.79$ Hz, 1H, Py³), 7.39 (ddd, $J_{HH1} = 7.23$ Hz, $J_{HH2} = 5.80$ Hz, $J_{HH3} = 1.38$ Hz, 1H, Py⁵), 6.97-6.82 (m, 2H, Ph), 6.68-6.55 (m, 3H, Ph), 5.09 (s, 5H, RuCp), 2.36 (s, 3H, CH₃CN).

^{13}C { 1H } NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 266.5 (1C, Ru=C), 158.8 (1C, Py²), 155.6 (1C, Py⁶), 138.7 (1C, Py⁴), 131.6 (1C, Ph⁴), 131.6 (2C, Ph^{2,5}), 129.4 (1C, Ph¹), 129.1 (1C, CH₃CN), 127.4 (2C, Ph^{3,5}), 120.4 (1C, Py³), 113.2 (1C, Py⁵), 81.6 (5C, RuCp), 2.8 (1C, CH₃CN).

[RuCp(CH₃CN)(=C(Fc)NH-py)]PF₆ (8b)



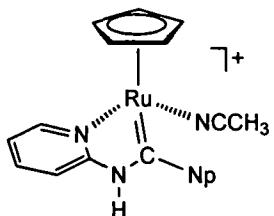
Zu einer Lösung von **1** (200 mg, 0.461 mmol) in CH₂Cl₂ (7 mL) wurde py-N=CHFc (133 mg, 0.461 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24h bei RT gerührt, dabei änderte sich die Farbe von gelb auf dunkelviolettt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Et₂O gewaschen (2 x 5 mL) und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 152 mg (85%)

Elem. Berech. für: $C_{23}H_{22}F_6FeN_3PRu$ (MG: 642.33): C, 43.01; H, 3.45. Gefunden: C, 43.11; H, 3.47.

1H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 11.90 (bs, 1H, NH), 9.10 (d, $J_{HH} = 5.63$ Hz, 1H, Py⁶), 7.95 (ddd, $J_{HH1} = 8.45$ Hz, $J_{HH2} = 7.23$ Hz, $J_{HH3} = 1.37$ Hz, 1H, Py⁴), 7.72 (dd, $J_{HH1} = 8.38$ Hz, $J_{HH2} = 0.83$ Hz, 1H, Py³), 7.22 (ddd, $J_{HH1} = 7.23$ Hz, $J_{HH2} = 5.86$ Hz, $J_{HH3} = 1.29$ Hz, 1H, Py⁵), 5.28-5.18 (m, 1H, FeCp^s), 5.16-5.10 (m, 1H, FeCp^s), 4.86 (s, 5H, RuCp), 4.84-4.78 (m, 2H, FeCp^s), 4.30 (s, 5H, FeCp), 1.09 (s, 3H, CH₃CN).

^{13}C { 1H } NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 264.6 (1C, Ru=C), 159.0 (1C, Py²), 155.8 (1C, Py⁶), 138.7 (1C, Py⁴), 127.2 (1C, CH₃CN), 119.7 (1C, Py³), 112.3 (1C, Py⁵), 87.9 (1C, FeCp^{s1}), 80.7 (5C, RuCp), 75.1 (1C, FeCp^s), 74.2 (1C, FeCp^s), 73.8 (1C, FeCp^s), 70.3 (5C, FeCp), 68.2 (1C, FeCp^s), 3.1 (1C, CH₃CN).

[RuCp(CH₃CN)(=C(Np)NH-py)]PF₆ (8c)

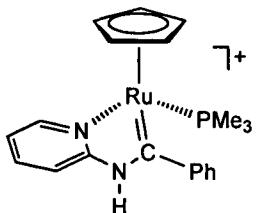
Der Komplex wurde analog zu **8a** mit **1** (100 mg, 0.230 mmol) und py-N=CHNp (64 mg, 0.276 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 111 mg (83%)

Elem. Berech. für: C₂₃H₂₀F₆N₃PRu (MG: 584.47): C, 47.27; H, 3.45. Gefunden: C, 47.33; H, 3.40.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 12.86 (s, 1H, NH), 9.21 (ddd, J_{HH1} = 5.73 Hz, J_{HH2} = 1.54 Hz, J_{HH3} = 0.75 Hz, 1H, Py⁶), 8.14-7.99 (m, 4H, Np, Py⁴), 7.94-7.85 (m, 1H, Np), 7.78-7.69 (m, 2H, Np), 7.67 (d, J_{HH} = 8.06 Hz, 1H, Py³), 7.63-7.53 (m, 1H, Np), 7.41 (ddd, J_{HH1} = 7.31 Hz, J_{HH2} = 5.80 Hz, J_{HH3} = 1.38 Hz, 1H, Py⁵), 4.74 (s, 5H, RuCp), 2.47 (s, 3H, CH₃CN).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 269.5 (1C, Ru=C), 158.4 (1C, Py²), 155.7 (1C, Py⁶), 138.9 (1C, Py⁴), 136.9, 135.1, 133.7, 129.8, 128.9, 128.6, 128.4, 126.5, 125.3, 125.1 (10C, Np), 124.6 (1C, CH₃CN), 120.5 (1C, Py³), 113.2 (1C, Py⁵), 82.1 (5C, RuCp), 2.9 (1C, CH₃CN).

[RuCp(PMe₃)(=C(Ph)NH-py)]PF₆ (9a)

Der Komplex wurde analog zu **8b** mit **2a** (120 mg, 0.256 mmol) und py-N=CHPh (47 mg, 0.256 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 110 mg (76%)

Elem. Berech. für: C₂₀H₂₄F₆N₂P₂Ru (MG: 568.44): C, 42.19; H, 4.25. Gefunden: C, 42.10; H, 4.31.

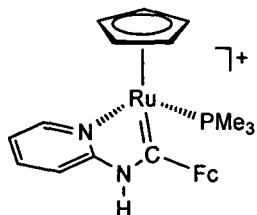
¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 12.52 (bs, 1H, NH), 9.04 (dd, J_{HH1} = 5.84 Hz, J_{HH2} = 0.55 Hz 1H, Py⁶), 8.06-7.88, (m, 4H, Ph, Py⁴), 7.66-7.51 (m, 3H, Ph, Py³), 7.24 (ddd, J_{HH1} = 6.63 Hz, J_{HH2} = 5.92 Hz, J_{HH3} = 1.90 Hz, 1H, Py⁵), 5.06 (s, 5H, RuCp), 1.19 (d, J_{PH} = 10.11 Hz, 9H, PMe₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 264.9 (J_{CP} = 10.7 Hz, 1C, Ru=C), 158.3 (1C, Py²), 156.0 (J_{CP} = 2.1 Hz, 1C, Py⁶), 146.6 (1C, Ph¹), 137.9 (J_{CP} = 1.4 Hz, 1C, Py⁴), 132.1 (1C, Ph⁴), 129.1 (2C, Ph^{2,5}), 128.5 (2C, Ph^{3,6}), 120.0 (1C, Py³), 114.1 (1C, Py⁵), 84.1 (J_{CP} = 1.4 Hz, 5C, RuCp), 17.6 (J_{CP} = 32.7 Hz, 3C, PMe₃).

³¹P {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 6.1 (PMe₃), -143.0 ($^1J_{PF}$ = 708.4 Hz, PF₆).

Durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in Aceton mit Pentan wurden tiefrote Kristalle des entsprechenden Acetonsolvates erhalten.

[RuCp(PMe₃)(=C(Fc)NH-py)]PF₆ (9b)



Der Komplex wurde analog zu **8b** mit **2a** (50 mg, 0.107 mmol) und py-N=CHFc (31 mg, 0.107 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 68 mg (94%)

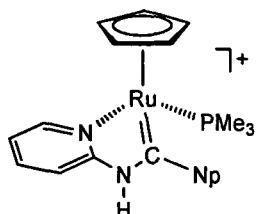
Elem. Berech. für: C₂₄H₂₈F₆FeN₂P₂Ru (MG: 677.36): C, 42.56; H, 4.17. Gefunden: C, 42.61; H, 4.19.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 11.89 (bs, 1H, NH), 8.97 (dd, J_{HH1} = 5.94 Hz, J_{HH2} = 0.69 Hz, 1H, Py⁶), 7.88 (m, 1H, Py⁴), 7.76 (d, J_{HH} = 8.07 Hz, 1H, Py³), 7.12 (ddd, J_{HH1} = 7.16 Hz, J_{HH2} = 5.79 Hz, J_{HH3} = 1.37 Hz, 1H, Py⁵), 5.20 (d, J_{PH} = 0.30 Hz, 5H, RuCp), 5.15-5.05 (m, 1H, FeCp^s), 4.94-4.87 (m, 1H, FeCp^s), 4.83-4.74 (m, 2H, FeCp^s), 4.33 (s, 5H, FeCp), 1.09 (d, J_{PH} = 9.90 Hz, 9H, PMe₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 263.2 (J_{CP} = 12.1 Hz, 1C, Ru=C), 157.9 (1C, Py⁶), 155.7 (J_{CP} = 1.9 Hz, 1C, Py²), 137.5 (1C, Py⁴), 119.2 (1C, Py³), 113.0 (1C, Py⁵), 88.0 (1C, FeCp^{s1}), 83.0 (5C, RuCp), 76.8 (1C, FeCp^s), 73.7 (1C, FeCp^s), 73.0 (1C, FeCp^s), 70.6 (5C, FeCp), 66.9 (1C, FeCp^s), 17.5 (J_{CP} = 31.8 Hz, 3C, PMe₃).

³¹P {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 6.2 (PMe₃), -144.2 ($^1J_{PF}$ = 708.4 Hz, PF₆).

[RuCp(PMe₃)(=C(Np)NH-py)]PF₆ (9c)



Der Komplex wurde analog zu **8b** mit **2a** (50 mg, 0.107 mmol) und py-N=CHNp (25 mg, 0.107 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 59 mg (91%)

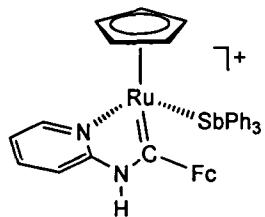
Elem. Berech. für: C₂₄H₂₆F₆N₂P₂Ru (MG: 610.42): C, 47.22; H, 2.81. Gefunden: C, 47.17; H, 2.78.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 12.66 (bs, 1H, NH), 9.08 (d, $J_{HH} = 5.79$ Hz, 1H, Py⁶), 8.20-7.47 (m, 9H, Np, Py⁴, Py³), 7.32 (ddd, $J_{HH1} = 7.23$ Hz, $J_{HH2} = 5.86$ Hz, $J_{HH3} = 1.37$ Hz, 1H, Py⁵), 4.94 (d, $J_{PH} = 0.30$ Hz, 5H, RuCp), 1.34 (d, $J_{PH} = 9.90$ Hz, 9H, PMe₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 268.8 ($J_{CP} = 9.7$ Hz, 1C, Ru=C), 157.6 (1C, Py²), 155.8 (1C, Py⁶), 147.4 (1C, Np¹), 137.8 (1C, Py⁴), 133.7 (1C, Np⁹), 129.4 (1C, Np), 128.5 (2C, Np), 126.9 (1C, Np), 126.7 (1C, Np⁹), 126.5 (1C, Np), 125.3 (2C, Np), 119.9 (1C, Py³), 113.6 (1C, Py⁵), 84.1 (5C, RuCp), 17.5 ($J_{CP} = 32.3$ Hz, 3C, PMe₃).

³¹P {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 5.4 (PMe₃), -144.2 ($^1J_{PF} = 719.5$ Hz, PF₆).

[RuCp(SbPh₃)=C(Fc)NH-py)]PF₆ (10)



Der Komplex wurde analog zu **8a** mit **3** (80 mg, 0.107 mmol) und py-N=CHFc (31 mg, 0.107 mmol) hergestellt.

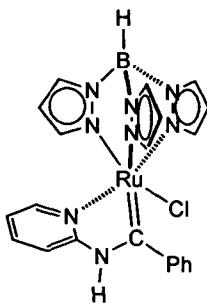
Ausbeute: 89 mg (87%)

Elem. Berech. für: C₃₉H₃₄F₆FeN₂PSbRu (MG: 954.35): C, 49.08; H, 3.59. Gefunden: C, 49.12; H, 3.62.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 11.76 (bs, 1H, NH), 9.19 (d, $J_{HH} = 5.18$ Hz, 1H, Py⁶), 7.67 (dt, $J_{HH1} = 7.73$ Hz, $J_{HH2} = 0.91$ Hz, 1H, Py⁴), 7.53-7.12 (m, 16H, SbPh₃, Py³), 6.98 (ddd, $J_{HH1} = 6.62$ Hz, $J_{HH2} = 6.24$ Hz, $J_{HH3} = 0.46$ Hz, 1H, Py⁵), 5.36 (s, 5H, RuCp), 5.07-4.94 (m, 2H, FeCp^s), 4.86-4.73 (m, 2H, FeCp^s), 4.27 (s, 5H, FeCp).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 263.4 (1C, Ru=C), 157.4 (1C, Py²), 155.9 (1C, Py⁶), 135.2 (1C, Py⁴), 134.9 (6C, SbPh₃^{2,6}), 132.2 (3C, SbPh₃¹), 130.2 (3C, SbPh₃⁴), 129.3 (6C, SbPh₃^{3,5}), 118.6 (1C, Py³), 113.0 (1C, Py⁵), 87.6 (1C, FeCp^{s1}), 79.3 (5C, RuCp), 76.5 (1C, FeCp^s), 74.3 (1C, FeCp^s), 73.7 (1C, FeCp^s), 70.2 (5C, FeCp), 67.1 (1C, FeCp^s).

[RuTp(=C(Ph)NH-py)Cl] (11a)



Eine Suspension von **5** (100 mg, 0.218 mmol) und py-N=CHPh (44 mg, 0.240 mmol) in DMF (7 mL) wurde 2.5h unter Rückfluß erhitzt, dabei lösten sich die Komponenten und die Farbe änderte sich von gelb auf dunkelrot. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in CHCl_3 (0.5 mL) aufgenommen und das braune Produkt mit PE/Et₂O gefällt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 87 mg (75%)

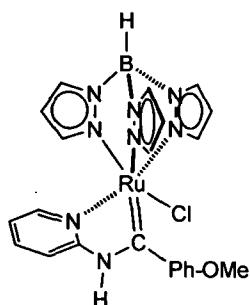
Elem. Berech. für: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BCIN}_8\text{Ru}$ (MG: 531.78): C, 47.43; H, 3.79; N 21.07. Gefunden: C, 47.46; H, 3.82; N 21.12.

¹H NMR (δ , CDCl_3 , 20°C): 12.35 (s, 1H, NH), 8.46 (d, $J_{HH} = 5.7$ Hz, 1H, Py⁶), 8.38 (d, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 1H, Tp), 7.89 (d, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 1H, Tp), 7.70 (d, $J_{HH} = 1.9$ Hz, 2H, Tp), 7.63 (d, $J_{HH} = 8.4$ Hz, 1H, Py³), 7.39 (t, $J_{HH} = 6.9$ Hz, 1H, Py⁴), 7.20 (t, $J_{HH} = 6.9$ Hz, 1H, Py⁵), 7.10–6.75 (m, 6H, Ph, Tp), 6.45 (vt, $J_{HH} = 1.5$ Hz, 1H, Tp), 5.95 (vt, $J_{HH} = 1.8$ Hz, 1H, Tp), 5.84 (vt, $J_{HH} = 1.8$ Hz, 1H, Tp), 5.80 (d, $J_{HH} = 1.4$ Hz, 1H, Tp).

¹³C{¹H} NMR (δ , CDCl_3 , 20°C): 277.7 (1C, Ru=C), 160.5 (1C, Py²), 151.2 (1C, Py⁶), 146.2 (1C, Py⁴), 145.7 (1C, Ph¹), 142.9 (1C, Tp), 142.2 (1C, Tp), 136.5 (1C, Tp), 136.2 (1C, Tp), 135.4 (1C, Tp), 135.0 (1C, Tp), 129.5 (1C, Ph⁴), 128.0 (2C, Ph^{2,6}), 126.5 (2C, Ph^{3,5}), 118.5 (1C, Py³), 112.4 (1C, Py⁵), 106.4 (1C, Tp), 105.9 (1C, Tp), 105.8 (1C, Tp).

Durch Etherdiffusion entstanden aus einer Lösung aus CH_2Cl_2 dunkelrote Kristalle.

[RuTp(=C(p-Ph-OMe)NH-py)Cl] (11b)



Eine Lösung von **5** (100 mg, 0.218 mmol) und (*E*)-*N*-(Methoxyphenylmethylene)-2-pyridinamin (py-N=CH-p-Ph-OMe) (93 mg, 0.436 mmol) wurde in DMF (4 mL) 2.5h unter Rückfluß erhitzt. Nach

Abziehen des Lösungsmittels wurde der braune Rückstand mit Pentan gewaschen (2 x 5 mL) und im Hochvakuum getrocknet.

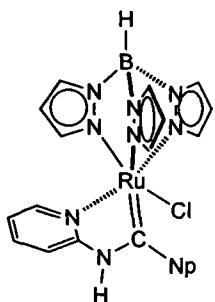
Ausbeute: 94 mg (77%)

Elem. Berech. für: $C_{22}H_{22}BClN_8ORu$ (MG: 561.81): C, 47.04; H, 3.95. Gefunden: C, 47.11; H, 3.89.

1H NMR (δ , DMSO-d₆, 20°C): 13.17 (s, 1H, NH), 8.33 (d, 1H, J_{HH} = 5.5 Hz, Py⁶), 8.11 (bs, 1H, Tp), 8.05 (d, 1H, J_{HH} = 2.2 Hz, Tp), 7.89 (d, 1H, J_{HH} = 2.4 Hz, Tp), 7.85 (d, 1H, J_{HH} = 2.2 Hz, Tp), 7.83–7.68 (m, 2H, Py^{3,4}), 7.16 (t, 1H, J_{HH} = 6.3 Hz, Py⁵), 6.77 (s, 4H, Ph), 6.64 (bs, 1H, Tp), 6.50 (vt, 1H, J_{HH} = 1.8 Hz, Tp), 6.00 (vt, 1H, J_{HH} = 2.0 Hz, Tp), 5.94 (vt, 1H, J_{HH} = 2.1 Hz, Tp), 5.88 (d, 1H, J_{HH} = 1.6 Hz, Tp), 3.71 (s, 3H, OCH₃).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (δ , DMSO-d₆, 20°C): 276.9 (1C, Ru=C), 161.1 (1C, Py²), 160.7 (1C, Ph⁴), 151.2 (1C, Py⁶), 149.6 (1C, Ph¹), 146.2 (1C, Tp), 143.0 (1C, Tp), 142.4 (1C, Tp), 137.2 (1C, Tp), 137.1 (1C, Py⁴), 135.8 (1C, Tp), 135.5 (1C, Tp), 128.0 (2C, Ph^{3,5}), 115.3 (1C, Py³), 113.8 (1C, Ph^{2,6}), 112.3 (1C, Py⁵), 106.8 (2C, Tp), 105.9 (1C, Tp), 56.1 (1C, OCH₃).

[RuTp(=C(Np)NH-py)Cl] (11c)



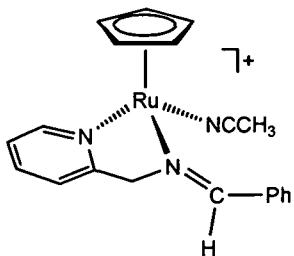
Der Komplex wurde analog zu **11b** mit **5** (100 mg, 0.218 mmol) und py-N=CHNp (61 mg, 0.262 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 88 mg (69%)

Elem. Berech. für: $C_{25}H_{22}BClN_8ORu$ (MG: 581.84): C, 51.61; H, 3.81. Gefunden: C, 51.57; H, 3.78.

1H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 12.30 (s, 1H, NH), 8.85–5.66 (m, 21H, Py^{2–6}, Np^{1–10}, Tp).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 281.4 (1C, Ru=C), 159.7 (1C, Py²), 151.0 (1C, Py⁶), 142.2 (1C, Tp), 141.1 (1C, Tp), 136.9 (1C, Py⁴), 136.2 (1C, Tp), 135.7 (1C, Tp), 135.4 (1C, Tp), 134.6 (1C, Tp), 129.1–124.8 (m, 10C, Np), 118.7 (1C, Py³), 105.9 (1C, Py⁵), 105.9 (3C, Tp).

[RuCp(CH₃CN)(κ²N,N'-py-CH₂-N=CHPh)]PF₆ (12)

Der Komplex wurde analog zu **6a** mit **1** (100 mg, 0.230 mmol) und *N*-(Phenylmethylen)-2-picolyamin (py-CH₂-N=CHPh) (50 mg, 0.253 mmol) hergestellt.

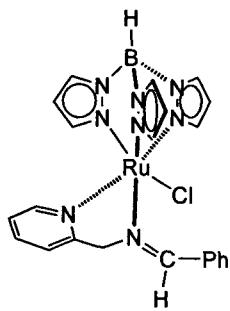
Ausbeute: 90 mg (74%)

Elem. Berech. für: C₂₀H₂₀F₆N₃PRu (MG: 546.42): C, 43.80; H, 3.68. Gefunden: C, 43.85; H, 3.71.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 9.19 (d, J_{HH} = 5.05 Hz, 1H, Py⁶), 9.11 (d, J_{HH} = 1.26 Hz, 1H, =CHPh), 8.50-8.48 (m, 2H, Py⁴, =CHPh), 7.98 (dt, J_{HH1} = 7.78 Hz, J_{HH2} = 1.53 Hz, 1H, Py³), 7.68-7.56 (m, 4H, Ph), 7.44 (vt, 1H, J_{HH} = 6.56 Hz, Py⁵), 5.62 (d, 1H, J_{HH} = 17.69 Hz, CH₂), 5.43 (d, 1H, J_{HH} = 17.69 Hz, CH₂), 4.28 (s, 5H, RuCp). 2.19 (s, 3H, CH₃CN).

¹³C {¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 173.0 (1C, Py⁶), 160.5 (1C, Py²), 155.2 (1C, =CHPh), 137.7 (1C, Py⁴), 134.3 (1C, Ph¹), 132.5 (1C, Ph⁴), 130.2 (2C, Ph^{2,6}), 128.8 (2C, Ph^{3,5}), 125.9 (1C, CH₃CN), 124.3 (1C, Py³), 120.6 (1C, Py⁵), 74.6 (1C, CH₂), 70.5 (5C, RuCp), 2.7 (1C, CH₃CN).

Durch Etherdiffusion in eine Lösung der Verbindung in CH₂Cl₂ wurden rotorange Einkristalle erhalten.

[RuTp(κ²N,N'-py-CH₂-N=CHPh)Cl] (13)

Der Komplex wurde analog zu **11b** mit **5** (100 mg, 0.218 mmol) und py-CH₂-N=CHPh (47 mg, 0.240 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 88 mg (64%)

Elem. Berech. für: C₂₂H₂₂BClN₈Ru (MG: 545.81): C, 48.41; H, 4.06. Gefunden: C, 48.49; H, 4.13.

¹H NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 9.05 (s, 1H, N=CH), 8.12 (d, J_{HH} = 5.8 Hz, 1H, Py⁶), 7.89 (d, J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, Tp), 7.83 (d, J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, Tp), 7.73 (d, J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, Tp), 7.61 (d, J_{HH} = 1.4 Hz, 1H, Tp), 7.57 (d, J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, Tp), 7.47 – 7.37 (m, 3H, Ph), 7.33 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, Tp), 7.23 – 7.13 (m, 2H, Ph), 7.02 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, Py⁴), 6.74 (t, J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, Py⁵), 6.61 (d, J_{HH} = 14.9 Hz, 1H,

CH_2), 6.44 (d, $J_{HH} = 7.9$ Hz, 1H, Py³), 6.26 (vt, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 1H, Tp), 6.03 (vt, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 1H, Tp), 5.67 (vt, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 1H, Tp), 5.23 (d, $J_{HH} = 16.0$ Hz, 1H, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CDCl_3 , 20°C): 171.4 (1C, N=C), 162.4 (1C, Py²), 153.6 (1C, Py⁶), 145.1 (1C, Tp), 144.3 (1C, Tp), 141.7 (1C, Tp), 136.6 (1C, Tp), 135.4 (1C, Tp), 134.9 (1C, Tp), 134.4 (1C, Py⁴), 133.7 (1C, Ph¹), 130.0 (1C, Ph⁴), 128.2 (2C, Ph^{2,6}), 128.0 (2C, Ph^{3,5}), 123.2 (1C, Py⁵), 119.2 (1C, Py³), 106.8 (1C, Tp), 106.6 (1C, Tp), 106.2 (1C, Tp), 75.2 (1C, CH_2).

2 Komplexe aus Aminalen

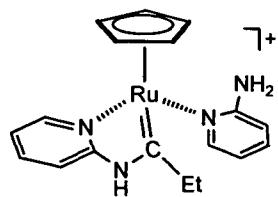
Ligandensynthese

Die Liganden *N,N'*-bis-(2-Pyridyl)-1,1-Propandiamin (py-NHCH(Et)NH-py) und *N,N'*-bis-(2-Picollyl)-1,1-Propandiamin (pyMe-NHCH(Et)NH-pyMe) wurden laut folgender Vorschriften synthetisiert.

Propionaldehyd (2 g, 0.035 mol) wurde mit 2-Aminopyridin (6.6 g, 0.070 mol) und 20 g Molekularsieb (4 Å) in Toluol (40 mL) 4h bei RT gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde vom Molekularsieb getrennt, mit Toluol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 6.3 g (80%) des weißen Feststoffs.

Propionaldehyd (2 g, 0.035 mol) und 2-Amino-4-picolin (7.6 g, 0.070 mol) wurden mit 20 g Molekularsieb (4 Å) in CH_2Cl_2 (40 mL) 4h bei RT gerührt. Das Molsieb wurde über einen Faltenfilter abgetrennt, das Filtrat zur Trockene eingedampft und der Rückstand am Hochvakuum getrocknet. Es entstanden 7.8 g (88%) des weißen Produkts.

[RuCp(py-NH₂)(=C(NH-py)Et)]PF₆ (14a)



Eine Lösung von 1 (200 mg, 0.461 mmol) und *N,N'*-bis-(2-Pyridyl)-1,1-Propandiamin (py-NHCH(Et)NH-py) (106 mg, 0.461 mmol) wurden in CH_2Cl_2 (4 mL) 5h bei RT gerührt. Nach Einengen der Lösung auf ~1 mL wurde das Produkt mit Et_2O gefällt, abfiltriert und der ziegelrote Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 226 mg (91%)

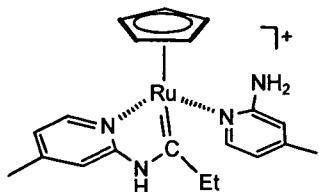
Elem. Berech. für: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{N}_4\text{PRu}$ (MG: 539.43): C, 40.08; H, 3.92. Gefunden: C, 40.01; H, 3.89.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 12.09 (bs, 1H, NH), 9.36 (d, J_{HH} = 5.21 Hz, 1H, Py), 8.33 (d, J_{HH} = 5.21 Hz, 1H, Py), 7.87 (ddd, J_{HH1} = 8.25 Hz, J_{HH2} = 7.46 Hz, J_{HH3} = 1.15 Hz, 1H, Py), 7.56 (d, J_{HH} = 8.21 Hz, 1H, Py), 7.34 (m, 2H, Py), 6.69 (d, J_{HH} = 8.06 Hz, 1H, Py), 6.46 (bs, 2H, NH₂), 6.33 (m, 1H, Py), 5.06 (s, 5H, RuCp), 4.13 (m, J_{HH} = 7.38 Hz, 1H, CH₂), 3.94 (m, J_{HH} = 7.38 Hz, 1H, CH₂), 1.46 (t, J_{HH} = 7.58 Hz, 1H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 276.8 (1C, Ru=C), 162.9 (1C, Py_q), 158.6 (1C, Py_q), 155.5 (1C, Py), 152.0 (1C, Py), 138.5 (1C, Py), 138.4 (1C, Py), 120.2 (1C, Py), 113.2 (1C, Py), 112.1 (1C, Py), 110.2 (1C, Py), 82.5 (5C, RuCp), 45.5 (1C, CH₂CH₃), 12.2 (1C, CH₂CH₃).

Durch Etherdiffusion aus Aceton wurden rote Kristalle erhalten, die Struktur konnte jedoch wegen Vorliegens einer Pseudosymmetrie nicht gelöst werden.

[RuCp(pyMe-NH₂)(=C(NH-pyMe)Et)]PF₆ (14b)



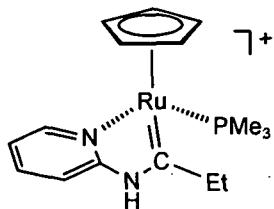
Der Komplex wurde analog zu **14a** mit **1** (100 mg, 0.230 mmol) und *N,N'*-bis-(2-Picoly)-1,1-Propandiamin (pyMe-NHCH(Et)NH-pyMe) (59 mg, 0.230 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 98 mg (75%)

Elem. Berech. für: C₂₀H₂₅F₆N₄PRu (MG: 567.48): C, 42.33; H, 4.44. Gefunden: C, 43.27; H, 4.40.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 12.70-11.00 (bs, 1H, NH), 9.15 (d, J_{HH} = 6.00 Hz, 1H, Py), 8.16 (d, J_{HH} = 6.16 Hz, 1H, Py), 7.39 (m, 1H, Py), 7.15 (d, J_{HH} = 5.53 Hz, 1H, Py), 6.49 (m, 1H, Py), 6.30 (bs, 2H, NH₂), 6.19 (d, J_{HH} = 5.05 Hz, 1H, Py), 4.98 (s, 5H, RuCp), 4.07 (m, J_{HH} = 7.27 Hz, 1H, CH₂), 3.87 (m, J_{HH} = 7.31 Hz, 1H, CH₂), 2.43 (s, 3H, Py-CH₃), 2.08 (s, 3H, Py-CH₃), 1.43 (t, J_{HH} = 7.50 Hz, 1H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 276.6 (1C, Ru=C), 162.6 (1C, Py_q), 158.6 (1C, Py_q), 154.7 (1C, Py), 151.5 (1C, Py), 150.5 (1C, Py_q), 150.0 (1C, Py_q), 121.5 (1C, Py), 115.1 (1C, Py), 112.4 (1C, Py), 109.9 (1C, Py), 82.1 (5C, RuCp), 45.5 (1C, CH₂CH₃), 20.5 (1C, Py-Me), 20.0 (1C, Py-Me), 12.2 (1C, CH₂CH₃).

[RuCp(PMe₃) (=C(NH-py)Et)]PF₆ (15)

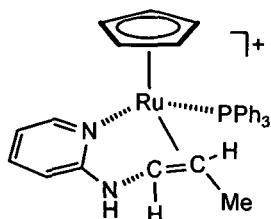
Im NMR-Rohr wurden **2a** (50 mg, 0.107 mmol) und py-NHCH(Et)NH-py (23 mg, 0.107 mmol) in Aceton-d₆ (0.5 mL) gelöst. Die Farbe wechselte sofort von gelb nach dunkelrot. Nach 12h bei RT wurden NMR Spektren gemessen, die einen vollständigen Umsatz zu **15** zeigten.

C₁₅H₂₄F₆N₂P₂Ru (MG: 509.4)

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 8.94 (td, J_{HH1} = 5.84 Hz, J_{HH2} = 0.79 Hz, 1H, Py⁶), 7.90-7.84 (m, 1H, Py⁴), 7.72 (d, J_{HH1} = 8.32 Hz, J_{HH2} = 0.79 Hz, 1H, Py³), 7.15 (ddd, J_{HH1} = 7.23 Hz, J_{HH2} = 5.88 Hz, J_{HH3} = 1.30 Hz, 1H, Py⁵), 5.12 (d, J_{PH} = 0.32 Hz, 5H, RuCp), 3.58 (m, J_{HH1} = 7.42 Hz, J_{HH2} = 1.11 Hz, 1H, CH₂), 3.43 (m, J_{HH1} = 7.48 Hz, J_{HH2} = 1.22 Hz 1H, CH₂), 1.40 (t, J_{HH} = 7.66 Hz, 1H, CH₃), 1.34 (d, J_{PH} = 9.95 Hz, 9H, PMe₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 280.4 (J_{CP} = 10.8 Hz, 1C, Ru=C), 157.3 (1C, Py⁶), 155.4 (J_{CP} = 2.0 Hz, 1C, Py²), 137.2 (J_{CP} = 1.4 Hz 1C, Py⁴), 119.4 (1C, Py³), 112.5 (1C, Py⁵), 82.7 (J_{CP} = 1.4 Hz, 5C, RuCp), 44.1 (1C, CH₂CH₃), 17.3 (J_{CP} = 32.3 Hz, 3C, PMe₃), 12.2 (1C, CH₂CH₃).

³¹P {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 7.7 (PMe₃), -144.2 ($^1J_{PF}$ = 707.7 Hz, PF₆).

[RuCp(PPh₃)(py-NH- η ²-CH=CH-Me)]PF₆ (16)

Der Komplex wurde analog zu **14a** mit **2b** (100 mg, 0.159 mmol) und py-NHCH(Et)NH-py (54 mg, 0.236 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 98 mg (87%)

Elem. Berech. für: C₃₁H₃₀F₆N₂P₂Ru (MG: 707.61): C, 52.62; H, 4.27. Gefunden: C, 52.58; H, 4.31.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 7.79 (d, J_{HH} = 5.53 Hz, 1H, Py⁶), 7.6-7.12 (m, 15H, PPh₃), (m, 1H, Py⁴), (s, 1H, MeCH=CH), 6.40 (d, J_{HH} = 8.53 Hz, 1H, Py³), 6.11 (t, J_{HH} = 6.00 Hz, 1H, Py⁵), 5.28 (s, 5H, RuCp), 3.58 (m, 1H, MeCH=CH), 1.29 (d, J_{HH} = 6.16 Hz, 3H, MeCH=CH).

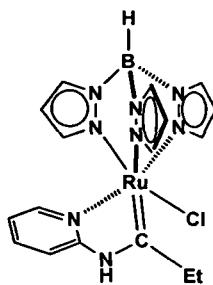
¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 168.1 (J_{CP} = 1.2 Hz, 1C, Py²), 154.3 (J_{CP} = 1.2 Hz, 1C, Py⁶), 138.3 (1C, Py⁴), 133.7 (J_{CP} = 9.8 Hz, 6C, Ph^{2,6}), 132.7 (J_{CP} = 50.0 Hz, 3C, Ph¹), 131.0 (J_{CP} = 2.3 Hz, 3C, Ph⁴), 129.1 (J_{CP} = 9.8 Hz, 6C, Ph^{3,5}), 113.6 (1C, Py³), 107.5 (1C, Py⁵), 87.2 (J_{CP} = 1.7 Hz, 5C, RuCp), 79.5

($J_{CP} = 1.2$ Hz, 1C, MeCH=CH), 63.9 ($J_{CP} = 3.5$ Hz, 1C, MeCH=CH), 21.5 ($J_{CP} = 1.2$ Hz, 1C, MeCH=CH).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 51.5 (PPh_3), -143.0 ($^1J_{PF} = 707.9$ Hz, PF_6).

Durch Etherdiffusion entstanden aus einer Lösung aus Aceton gelbe Kristalle.

[RuTp(=C(NH-py)Et)Cl] (17a)



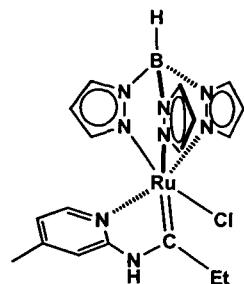
Eine Lösung von **5** (100 mg, 0.218 mmol) und py-NHCH(Et)NH-py (65 mg, 0.283 mmol) wurde in DMF (4 mL) 2.5h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und mittels Säulenchromatographie über neutrales Al₂O₃ mit Aceton gereinigt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der rosa Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 63 mg (61%)

C₁₇H₂₀BClN₈Ru (MG: 483.74)

^1H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 12.17 (s, 1H, NH), 8.50 (d, $J_{HH} = 5.4$ Hz, 1H, Py⁶), 8.37 (bs, 1H, Tp), 7.99 (bs, 1H, Tp), 7.85 (bs, 1H, Tp), 7.76 (bs, 1H, Tp), 7.57 (bs, 1H, Tp), 7.32 (bs, 2H, Py^{3,4}), 6.95 (bs, 1H, Py⁵), 6.45 (bs, 1H, Tp), 6.30 (bs, 1H, Tp), 5.76 (bs, 1H, Tp), 5.62 (d, 1H, Tp), 3.87 - 3.64 (m, 1H, CH₂), 3.28 - 3.02 (m, 1H, CH₂), 0.65 (t, $J_{HH} = 7.7$ Hz, 3H, CH₃).

[RuTp(=C(NH-pyMe)Et)Cl] (17b)



Der Komplex wurde analog zu **17a** mit **5** (100 mg, 0.218 mmol) und pyMe-NHCH(Et)NH-pyMe (73 mg, 0.283 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 66 mg (61%)

Elem. Berech. für: C₁₈H₂₂BClN₈Ru (MG: 497.76): C, 43.43; H, 4.46. Gefunden: C, 43.39; H, 4.49.

¹H NMR (δ , DMSO-d₆, 20°C): 13.06 (s, 1H, NH), 8.15 (d, J_{HH} = 5.8 Hz, 1H, Py⁵), 8.06 (d, J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, Tp), 7.98 (d, J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, Tp), 7.87 (d, J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, Tp), 7.82-7.70 (m, 2H, 2Tp), 7.44 (s, 1H, Py³), 6.98 (dd, J_{HH1} = 6.0 Hz, J_{HH2} = 1.3 Hz 1H, Py⁵), 6.45 (vt, J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, Tp), 6.28 (vt, J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, Tp), 5.88 (vt, J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, Tp), 5.79 (d, J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, Tp), 3.47-3.15 (m, 2H, CH₂), 2.07 (s, 3H, Py-Me), 0.77 (t, J_{HH} = 7.7 Hz, 3H, CH₃).

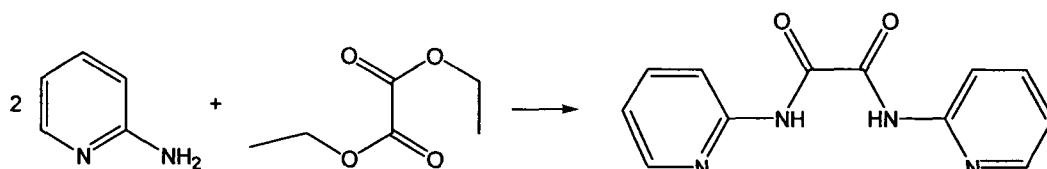
¹³C{¹H} NMR (δ , DMSO-d₆, 20°C): 290.3 (1C, Ru=C), 160.0 (1C, Py²), 150.7 (1C, Py⁵), 148.5 (1C, Py⁴), 145.1 (1C, Tp), 142.7 (1C, Tp), 141.6 (1C, Tp), 136.6 (1C, Tp), 135.7 (1C, Tp), 135.6 (1C, Tp), 120.7(1C, Py⁵), 111.9 (1C, Py³), 106.6 (1C, Tp), 106.5 (1C, Tp), 106.3 (1C, Tp), 39.6 (1C, CH₂), 21.5 (1C, CH₃-CH₂), 10.9 (1C, Py-Me).

3 Komplexe mit 2-Aminopyridin und Derivaten

Ligandensynthese

Zur Darstellung der Verbindung **27** wurde der Ligand *N,N'*-Di(pyridin-2-yl)oxalamid (pyNCOCONpy) dargestellt. Dieser wurde durch Reduktion und anschließenden Ringschluß zu *N,N'*-Di(pyridin-2-yl)ethan-1,2-diamin (pyNCH₂CH₂Npy) und *N,N'*-Di(pyridin-2-yl)oxalamid (pyNNpy) in Anlehnung an eine Literaturvorschrift weiter umgesetzt.⁸¹ Alle Verbindungen sind noch nicht bekannt und wurden durch ¹H und ¹³C{¹H} NMR Spektroskopie charakterisiert.

N,N'-Di(pyridin-2-yl)oxalamid (pyNCOCONpy)



2-Aminopyridin (20 g, 0.212 mol) suspendiert in Toluol (80 mL) wurde unter Rühren langsam zu einer Lösung von Oxalacetat (14.4 mL, 0.106 mol) getropft. Die gelbe Reaktionsmischung wurde über Nacht auf T = 85°C erhitzt. Die Lösung wurde dann bei + 4°C im Kühlschrank 24 h gelagert, wobei ein voluminöser, weißer Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, mit Toluol und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Nur die erste erhaltene Fraktion wurde für weitere Synthesen verwendet.

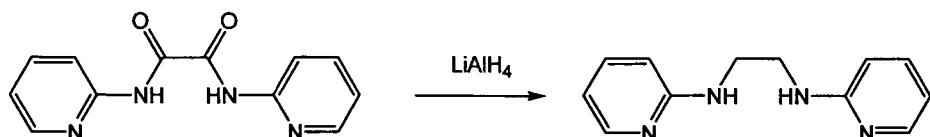
Ausbeute: 9.27 g (36%)

C₁₂H₁₀N₄O₂ (MG: 242.24)

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 9.82 (bs, 2H, NH), 8.39 (dd, J_{HH1} = 4.90 Hz, J_{HH2} = 0.95 Hz, 2H, Py⁶), 8.27 (d, J_{HH} = 8.37 Hz, 2H, Py³), 7.78 (dt, J_{HH1} = 7.86 Hz, J_{HH2} = 1.58 Hz, 2H, Py⁴), 7.15 (ddd, J_{HH1} = 7.03 Hz, J_{HH2} = 4.98 Hz, J_{HH3} = 0.47 Hz, 2H, Py⁵).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 157.4 (2C, CO), 149.8 (2C, Py²), 148.5 (2C, Py⁶), 138.5 (2C, Py⁴), 121.0 (2C, Py³), 114.1 (2C, Py⁵).

N,N'-Di(pyridin-2-yl)ethan-1,2-diamin (pyNCH₂CH₂Npy)



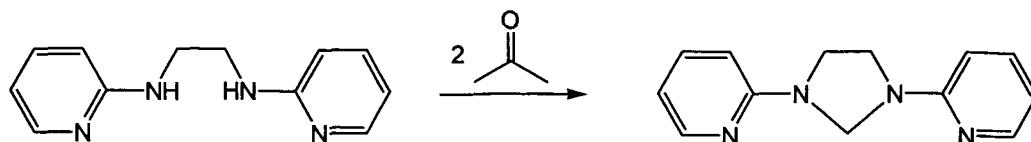
Die Vorstufe pyNCOCONpy (9.2 g, 0.380 mol) wurde in 80 mL THF gelöst. Unter Kühlen und Rühren wurde eine Suspension von LiAlH₄ in THF (200 mL, 0.200 mol) zugetropft, und das Reaktionsgemisch anschließend über Nacht auf Rückfluß erhitzt. Die Hydrolyse des überschüssigen LiAlH₄ erfolgte durch Zugabe von nicht absolutem THF, dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Et₂O gewaschen wurde. Das Filtrat wurde mit Et₂O ausgeschüttelt (3 x 50 mL). Alle organischen Phasen wurden vereint, mit gesättigter Kochsalzlösung (80 mL) extrahiert und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum abgezogen, und der verbleibende Rückstand mit Pentan und kaltem Et₂O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.60 g (57% bezogen auf pyNCOCONpy, 20% bezogen auf apy)

C₁₂H₁₄N₄ (MG: 214.27)

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 8.04 (ddd, J_{HH1} = 5.09 Hz, J_{HH2} = 1.86 Hz, J_{HH3} = 0.83 Hz, 2H, Py⁶), 7.34 (ddd, J_{HH1} = 8.45 Hz, J_{HH2} = 7.11 Hz, J_{HH3} = 1.90 Hz, 2H, Py⁴), 6.52 (ddd, J_{HH1} = 7.11 Hz, J_{HH2} = 5.05 Hz, J_{HH3} = 1.90 Hz, 2H, Py⁵), 6.36 (td, J_{HH1} = 8.37 Hz, J_{HH2} = 0.87 Hz, 2H, Py³), 4.30-4.23 (m, 4H, CH₂), 3.53 (s, 2H, NH).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 161.7 (2C, Py²), 150.8 (2C, Py⁶), 140.3 (2C, Py⁴), 115.7 (2C, Py³), 110.9 (2C, Py⁵), 44.8 (2C, CH₂).

N,N'-Di(pyridin-2-yl)diazolidin (pyNNpy)

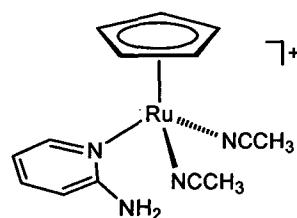
Die Verbindung $\text{pyNCH}_2\text{CH}_2\text{Npy}$ (4.6 g, 0.021 mol) wurde in Ethanol gelöst (120 mL), und eine 37%ige wässrige Lösung von Formaldehyd (3.46 g, 0.043 mol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht auf Rückfluß erhitzt, wobei sich die Farbe von hellgelb nach orange änderte. Nach Abkühlen wurde eine 1M NaOH-Lösung (300 mL) zugegeben, dabei fiel ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit NaOH-Lösung, Wasser und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 4.40 g (91% bezogen auf $\text{pyNCH}_2\text{CH}_2\text{Npy}$, 19% bezogen auf apy)

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (MG: 226.28)

^1H NMR (δ , CDCl_3 , 20°C): 8.21 (ddd, $J_{HH1} = 5.05$ Hz, $J_{HH2} = 1.90$ Hz, $J_{HH3} = 0.95$ Hz, 2H, Py⁶), 7.52 (ddd, $J_{HH1} = 8.45$ Hz, $J_{HH2} = 7.19$ Hz, $J_{HH3} = 1.97$ Hz, 2H, Py⁴), 6.67 (ddd, $J_{HH1} = 7.19$ Hz, $J_{HH2} = 5.05$ Hz, $J_{HH3} = 0.87$ Hz, 2H, Py⁵), 6.50 (d, $J_{HH} = 8.53$ Hz, 2H, Py³), 4.98 (s, 2H, NCH_2N), 3.85 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

^{13}C { ^1H } NMR (δ , CDCl_3 , 20°C): 156.2 (2C, Py²), 148.1 (2C, Py⁶), 137.4 (2C, Py⁴), 113.0 (2C, Py³), 106.9 (2C, Py⁵), 63.2 (1C, NCH_2N), 45.1 (2C, CH_2).

 $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\kappa^1\text{-N-apy})]\text{PF}_6$ (18a)

Apy (44 mg 0.461 mmol) und **1** (200 mg, 0.461 mmol) wurden in CH_3NO_2 (5 mL) gelöst, und die gelbe Reaktionsmischung 4 h bei RT gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Produkt 2 x mit je 10 mL Et_2O gewaschen und als gelber Feststoff erhalten.

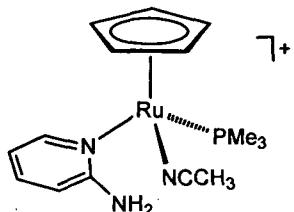
Ausbeute: 171 mg (76%)

Elem. Berech. für: $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_4\text{PRu}$ (MG: 487.35): C, 34.50; H, 3.52. Gefunden: C, 34.42; H, 3.59.

^1H NMR (δ , CD_2Cl_2 , 20°C): 8.24 (dd, $J_{HH1} = 5.94$ Hz, $J_{HH2} = 1.37$ Hz, 1H, Py⁶), 7.46 (ddd, $J_{HH1} = 8.45$ Hz, $J_{HH2} = 6.93$ Hz, $J_{HH3} = 1.60$ Hz, 1H, Py⁴), 6.71 (d, $J_{HH} = 8.22$ Hz, 1H, Py³), 6.60 (ddd, $J_{HH1} = 6.85$ Hz, $J_{HH2} = 6.24$ Hz, $J_{HH3} = 0.91$ Hz, 1H, Py⁵), 5.64 (s, 2H, NH_2), 4.40 (s, 5H, RuCp), 2.42 (s, 6H, NCCH_3).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (δ , CD_2Cl_2 , 20°C): 161.0 (1C, Py^2), 152.0 (1C, Py^6), 138.0 (1C, Py^4), 126.5 (2C, NCCH_3), 113.4 (1C, Py^3), 110.2 (1C, Py^5), 68.7 (5C, RuCp), 3.8 (2C, NCCH_3).

[RuCp(CH_3CN)(PMe_3)($\kappa^1\text{-N-apy}$)] PF_6 (18b)



Der Komplex wurde analog zu **18a** mit **2a** (200 mg, 0.426 mmol) und **apy** (41 mg, 0.426 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 158 mg (71%)

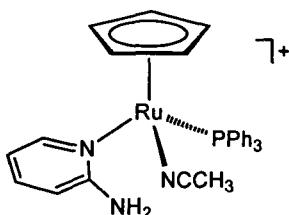
Elem. Berech. für: $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{N}_3\text{P}_2\text{Ru}$ (MG: 522.38): C, 34.49; H, 4.44. Gefunden: C, 34.58; H, 4.40.

^1H NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 8.47 (d, $J_{HH} = 6.12$ Hz, 1H, Py^6), 7.50 (ddd, $J_{HH1} = 8.32$ Hz, $J_{HH2} = 7.17$ Hz, $J_{HH3} = 1.43$ Hz, 1H, Py^4), 6.80 (d, $J_{HH} = 8.03$ Hz, 1H, Py^3), 6.55 (ddd, $J_{HH1} = 6.88$ Hz, $J_{HH2} = 6.50$ Hz, $J_{HH3} = 0.76$ Hz, 1H, Py^5), 6.12 (s, 2H, NH_2), 4.62 (s, 5H, RuCp), 2.66 (d, $J_{HH} = 1.53$ Hz, 3H, NCCH_3), 1.49 (d, $J_{HH} = 1.53$ Hz, 9H, PMe_3).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 161.2 (1C, Py^2), 152.0 (1C, Py^6), 137.9 (1C, Py^4), 128.0 ($J_{CP} = 9.7$ Hz, 1C, NCCH_3), 113.7 (1C, Py^3), 109.8 (1C, Py^5), 74.3 ($J_{CP} = 2.3$ Hz, 5C, RuCp), 17.8 ($J_{CP} = 28.0$ Hz, 3C, PMe_3), 4.2 (1C, NCCH_3).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 4.9 (PMe_3), -144.3 ($^1J_{PF} = 707.7$ Hz, PF_6).

[RuCp(CH_3CN)(PPh_3)($\kappa^1\text{-N-apy}$)] PF_6 (18c)



Der Komplex wurde analog zu **18a** mit **2b** (200 mg, 0.305 mmol) und **apy** (29 mg, 0.305 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 189 mg (87%)

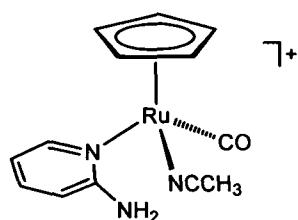
Elem. Berech. für: $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{N}_3\text{P}_2\text{Ru}$ (MG: 709.08): C, 50.85; H, 4.12. Gefunden: C, 50.68; H, 4.19.

^1H NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 8.31 (d, $J_{HH} = 5.79$ Hz, 1H, Py^6), 7.59-7.03 (m, 16H, PPh_3 , Py^4), 6.54 (d, $J_{HH} = 8.53$ Hz, 1H, Py^3), 6.37 (t, $J_{HH} = 5.94$ Hz, 1H, Py^5), 6.11 (s, 2H, NH_2), 4.66 (s, 5H, RuCp), 2.11 (d, $J_{HH} = 1.53$ Hz, 3H, NCCH_3).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 161.8 (1C, Py²), 152.9 (1C, Py⁶), 137.7 (1C, Py⁴), 134.2 (J_{CP} = 40.6 Hz, 3C, Ph¹), 133.2 (J_{CP} = 10.6 Hz, 6C, Ph^{2,6}), 131.8 (J_{CP} = 9.7 Hz, 1C, NCCH₃), 130.0 (J_{CP} = 2.2 Hz, 3C, Ph⁴), 128.5 (J_{CP} = 9.3 Hz, 6C, Ph^{3,5}), 113.0 (1C, Py³), 110.0 (1C, Py⁵), 75.9 (J_{CP} = 2.2 Hz, 5C, RuCp), 2.8 (1C, NCCH₃).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 49.1 ($P\text{Ph}_3$), -144.2 ($^1J_{PF}$ = 707.8 Hz, $P\text{F}_6$).

[RuCp(CH₃CN)(CO)(κ^1 -N-apy)]PF₆ (18d)



Der Komplex wurde analog zu **18a** mit **4** (100 mg, 0.237 mmol) und **apy** (23 mg, 0.237 mmol) hergestellt.

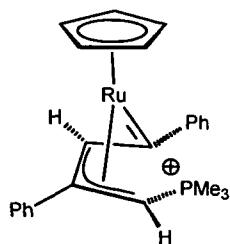
Ausbeute: 89 mg (87%)

Elem. Berech. für: C₁₃H₁₄F₆N₃OPRu (MG: 474.31): C, 32.92; H, 2.97. Gefunden: C, 33.01; H, 2.87.

^1H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 8.26 (dd, J_{HH1} = 6.12 Hz, J_{HH2} = 1.04 Hz, 1H, Py⁶), 7.54 (ddd, J_{HH1} = 8.57 Hz, J_{HH2} = 7.06 Hz, J_{HH3} = 1.60 Hz, 1H, Py⁴), 6.77 (d, J_{HH} = 8.48 Hz, 1H, Py³), 6.60 (ddd, J_{HH1} = 6.88 Hz, J_{HH2} = 6.31 Hz, J_{HH3} = 0.94 Hz, 1H, Py⁵), 6.15 (s, 2H, NH₂), 5.23 (s, 5H, RuCp), 2.44 (s, 3H, NCCH₃).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 202.0 (1C, CO), 162.9 (1C, Py²), 154.3 (1C, Py⁶), 140.2 (1C, Py⁴), 131.0 (1C, NCCH₃), 115.0 (1C, Py³), 112.0 (1C, Py⁵), 83.5 (5C, RuCp), 3.7 (1C, NCCH₃).

[RuCp(=C(Ph)(η^3 -CHC(Ph)CHPMe₃)]PF₆ (19)



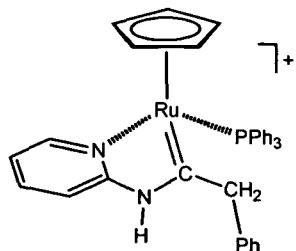
Zu einer Lösung von **18b** (50 mg, 0.096 mmol) in Aceton (4 mL) wurde Phenylacetylen (HC≡CPh) (10.5 μL , 0.096 mmol) zugegeben, und die dunkelviolette Reaktionsmischung bei RT gerührt.

Nach 4h wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, das dunkelrote Produkt 2 x mit Et₂O gewaschen (10 mL) und getrocknet.

Ausbeute: 47 mg (83%)

Die NMR-Daten entsprechen jenen, die aus der Literatur bereits bekannt sind.⁸²

[RuCp(PPh₃) (=C(CH₂)PhNH-py)]PF₆ (20)



Zu einer Lösung von **18c** (80 mg, 0.119 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) wurde HC≡CPh (13.1 μL, 0.119 mmol) zugegeben, und die Reaktionsmischung bei RT gerührt. Nach 4h wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der rotbraune Feststoff 2 x mit Et₂O gewaschen (10 mL) und getrocknet.

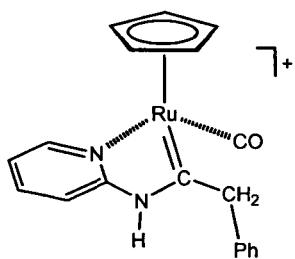
Ausbeute: 73 mg (78%)

Elem. Berech. für: C₃₆H₃₂F₆N₂P₂Ru (MG: 769.67): C, 56.18; H, 4.19. Gefunden: C, 55.98; H, 4.22.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 12.09 (bs, 1H, NH), 9.14 (d, J_{HH} = 5.79 Hz, 1H, Py⁶), 7.82-7.07 (m, 21H, PPh₃, Ph, Py⁴), 6.99 (ddd, J_{HH1} = 7.31 Hz, J_{HH2} = 5.94 Hz, J_{HH3} = 1.37 Hz, 1H, Py³), 6.85 (d, J_{HH} = 8.53 Hz, 1H, Py⁵), 4.99 (d, J_{HH} = 0.30 Hz, 5H, RuCp), 5.04 (d, J_{HH} = 16.1 Hz, 1H, CH₂), 4.57 (d, J_{HH} = 15.8 Hz, 1H, CH₂).

¹³C {¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 275.7 (J_{CP} = 10.8 Hz, 1C, Ru=C), 156.7 (1C, Py²), 155.2 (J_{CP} = 1.84 Hz, 1C, Py⁶), 137.1 (1C, Py⁴), 136.1 (1C, Ph¹), 133.0 (J_{CP} = 11.5 Hz, 6C, PPh₃^{2,6}), 131.8 (J_{CP} = 46.5 Hz, 3C, PPh₃¹), 130.4 (J_{CP} = 2.0 Hz, 3C, PPh₃⁴), 129.9 (2C, Ph^{2,6}), 129.0 (2C, Ph^{3,5}), 128.5 (J_{CP} = 10.1 Hz, 6C, PPh₃^{3,5}), 128.5 (1C, Ph⁴), 119.8 (1C, Py³), 114.0 (1C, Py⁵), 83.7 (J_{CP} = 1.4 Hz, 5C, RuCp), 56.6 (1C, CH₂).

³¹P {¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 53.8 (PPh₃), -144.2 (¹J_{PF} = 717.0 Hz, PF₆).

[RuCp(CO)(=C(CH₂)PhNH-py)]PF₆ (21)

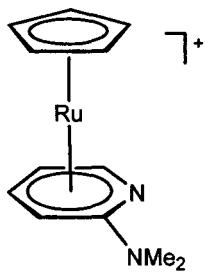
Der Komplex wurde analog zu **20** mit **18d** (80 mg, 0.169 mmol) und HC≡CPh (18.5 µL, 0.169 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 76 mg (84%)

Elem. Berech. für: C₁₉H₁₇F₆N₂OPRu (MG: 535.39): C, 46.62; H, 3.20. Gefunden: C, 46.58; H, 3.23.

¹H NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 8.75 (d, J_{HH} = 5.79 Hz, 1H, Py⁶), 8.04 (t, J_{HH} = 7.46 Hz, 1H, Py⁴), 7.74 (d, J_{HH} = 8.22 Hz, 1H, Py³), 7.50-7.24 (m, 6H, Py⁵, Ph), 5.31 (s, 5H, RuCp), 5.17 (d, J_{HH} = 13.7 Hz, 1H, CH₂), 4.82 (d, J_{HH} = 12.2 Hz, 1H, CH₂).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 275.9 (1C, Ru=C), 196.4 (1C, CO), 156.7 (1C, Py²), 156.2 (1C, Py²), 140.3 (1C, Py⁴), 134.9 (1C, Ph¹), 130.0 (2C, Ph^{2,6}), 129.0 (2C, Ph^{3,5}), 127.7 (1C, Ph⁴), 121.9 (1C, Py³), 115.2 (1C, Py⁵), 85.7 (5C, RuCp), 73.2 (1C, CH₂).

[RuCp(η^6 -pyNMe₂)]PF₆ (22)

Zu einer Lösung von **1** (200 mg, 0.461 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde 2-N,N-Dimethylaminopyridin (pyNMe₂) (57.2 µL, 0.461 mmol) zugegeben, und die Reaktionsmischung bei RT gerührt. Nach 4h wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der weiße Feststoff 2 x mit Et₂O gewaschen (10 mL) und getrocknet.

Ausbeute: 162 mg (81%)

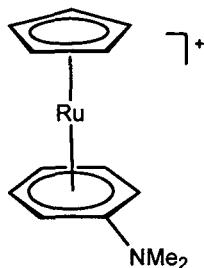
Elem. Berech. für: C₁₂H₁₅F₆N₂PRu (MG: 433.29): C, 33.23; H, 3.46. Gefunden: C, 33.31; H, 3.39.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 6.99 (vt, 1H, Py⁶), 6.39-6.22 (m, 3H, Py), 5.51 (s, 5H, RuCp), 3.07 (s, 6H, NMe₂).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 136.7 (1C, Py²), 99.1 (1C, Py⁶), .87.5 (1C, Py⁴), .81.2 (1C, Py³), .79.6 (5C, RuCp), 63.4 (1C, Py⁵), 36.9 (2C, NMe₂).

Durch Etherdiffusion in eine Acetonlösung der Verbindung wurden farblose Kristalle erhalten, die für die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

[RuCp(η^6 -C₆H₅NMe₂)]PF₆ (23)



Der Komplex wurde analog zu **22** mit **1** (100 mg, 0.230 mmol) und *N,N*-Dimethylanilin (C₆H₅NMe₂) (29.2 μ L, 0.230 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 90 mg (90%)

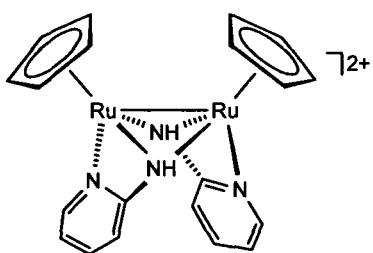
Elem. Berech. für: C₁₃H₁₆F₆NPRu (MG: 432.31): C, 36.12; H, 3.73. Gefunden: C, 36.15; H, 3.77.

^1H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 6.11-5.88 (m, 5H, Ph), 5.40 (s, 5H, RuCp), 2.94 (s, 6H, NMe₂).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 127.6 (1C, Ph¹), 83.4 (2C, Ph^{2,6}), .80.6 (1C, Ph⁴), 78.0 (5C, RuCp), 68.0 (2C, Ph^{3,5}), 39.2 (2C, NMe₂).

Durch Etherdiffusion in eine Acetonlösung der Verbindung wurden farblose Kristalle erhalten, die für die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

[RuCp(μ_3 -dapy)]₂(PF₆)₂ (24)



Zu einer Lösung von **1** (300 mg, 0.691 mmol) in Aceton (10 mL) wurde apy (66 mg, 0.691 mmol) zugegeben, und die Reaktionsmischung bei RT gerührt. Nach 10 min wurde Luft in die Lösung eingeblasen, wobei sich die Farbe von gelb nach dunkelgrün änderte. Die Mischung wurde 10h gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der grüne Feststoff 2 x mit Pentan gewaschen (10 mL) und getrocknet.

Ausbeute: 235 mg (84%)

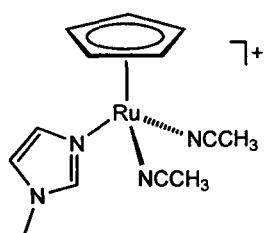
Elem. Berech. für: $C_{20}H_{20}F_{12}N_4P_2Ru_2$ (MG: 808.46): C, 29.71; H, 2.49. Gefunden: C, 29.64; H, 2.56.

1H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 11.75 (bs, 2H, NH), 7.85 (dt, $J_{HH1} = 8.03$ Hz, $J_{HH2} = 1.91$ Hz, 2H, Py⁶), 7.59 (dd, $J_{HH1} = 4.78$ Hz, $J_{HH2} = 0.57$ Hz, 2H, Py⁴), 7.12 (d, $J_{HH} = 8.03$ Hz, 2H, Py³), 6.87 (ddd, $J_{HH1} = 7.36$ Hz, $J_{HH2} = 5.26$ Hz, $J_{HH3} = 0.48$ Hz, 2H, Py⁵), 6.01 (s, 10H, RuCp).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 172.1 (2C, Py²), 151.7 (2C, Py⁶), 140.7 (2C, Py⁴), 120.3 (2C, Py³), 118.0 (2C, Py⁵), 91.0 (10C, RuCp).

Durch Etherdiffusion in eine Acetonlösung der Verbindung wurden grüne Kristalle erhalten, die für die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

[RuCp(κ^1 N-Im)(NCCH₃)₂]PF₆ (25)



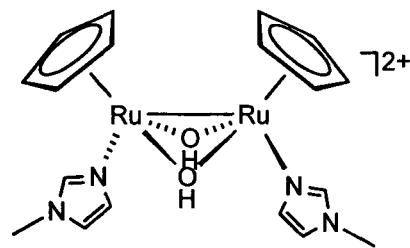
Im NMR-Rohr wurden **1** (100 mg, 0.230 mmol) und *N*-Methylimidazol (Im-CH₃) (18.4 μ L, 0.230 mmol) in Aceton-d₆ (0.5 mL) gelöst. Nach 2h bei RT wurden NMR Spektren gemessen, die einen vollständigen Umsatz zu **25** zeigten.

$C_{13}H_{17}F_6N_4PRu$ (MG: 475.34)

1H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 7.98 (s, 1H, Im²), 7.21 (t, $J_{HH} = 1.52$ Hz, 1H, Im⁴), 7.14 (t, $J_{HH} = 1.37$ Hz, 1H, Im³), 4.21 (s, 5H, RuCp), 3.79 (s, 3H, Im-CH₃), 2.50 (s, 6H, NCCH₃).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 140.8 (1C, Im²), 132.3 (1C, Im⁴), 125.2 (2C, NCCH₃), 121.3 (1C, Im⁵), 68.3 (5C, RuCp), 34.1 (1C, Im-CH₃), 4.1 (2C, NCCH₃).

[RuCp(κ^1 N-Im-CH₃)(OH)₂]₂(PF₆)₂ (26)



Der Komplex wurde analog zu **24** mit **1** (150 mg, 0.345 mmol) und Im-CH₃ (27.5 μ L, 0.345 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 117 mg (83%)

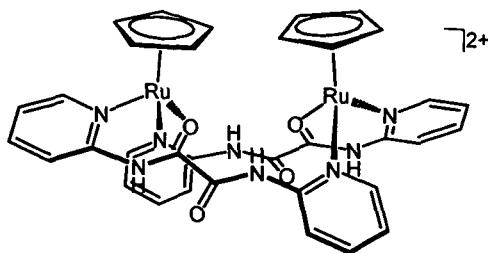
Elem. Berech. für: $C_{18}H_{24}F_{12}N_4O_2P_2Ru_2$ (MG: 820.48): C, 26.35; H, 2.95. Gefunden: C, 26.41; H, 2.98.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 9.08 (bs, 2H, OH), 7.82 (s, 2H, Im²), 7.21 (d, $J_{HH} = 1.52$ Hz, 2H, Im⁴), 6.94 (d, $J_{HH} = 1.22$ Hz, 2H, Im⁵), 5.83 (s, 10H, RuCp), 3.76 (s, 6H, Im-CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 141.8 (2C, Im²), 131.3 (2C, Im⁴), 122.0 (2C, Im⁵), 91.3 (10C, RuCp), 34.1 (2C, Im-CH₃).

Durch Überschichten einer Acetonlösung der Verbindung mit Pentan wurden grüne Kristalle erhalten, die für die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

[RuCp(pyNCOCONPy)]₂(PF₆)₂ (27)



Zu einer Lösung von 1 (300 mg, 0.691 mmol) in Aceton (10 mL) wurde pyNCOCONPy (156 mg, 0.691 mmol) zugegeben, und die Reaktionsmischung bei RT gerührt, wobei sich die Farbe von gelb nach dunkelrot änderte. Die Mischung wurde 2h gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Feststoff 2 x mit Pentan gewaschen (10 mL) und getrocknet.

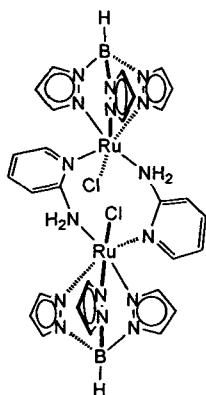
Ausbeute: 329 mg (86%)

Elem. Berech. für: C₃₄H₃₀F₁₂N₈O₄P₂Ru₂ (MG: 1106.73): C, 36.90; H, 2.73. Gefunden: C, 36.96; H, 2.77.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 11.77 (s, 2H, NH), 11.47 (bs, 2H, NH), 9.86 (dd, $J_{HH1} = 5.84$ Hz, $J_{HH2} = 1.58$ Hz, 2H, Py), 8.58 (dd, $J_{HH1} = 5.69$ Hz, $J_{HH2} = 1.42$ Hz, 2H, Py), 8.43 (d, $J_{HH} = 8.37$ Hz, 2H, Py), 8.17 (ddd, $J_{HH1} = 8.25$ Hz, $J_{HH2} = 7.46$ Hz, $J_{HH3} = 1.46$ Hz, 2H, Py), 7.95 (ddd, $J_{HH1} = 8.41$ Hz, $J_{HH2} = 7.46$ Hz, $J_{HH3} = 1.30$ Hz, 2H, Py), 7.77 (d, $J_{HH} = 8.21$ Hz, 2H, Py), 7.52 (ddd, $J_{HH1} = 7.23$ Hz, $J_{HH2} = 5.96$ Hz, $J_{HH3} = 1.22$ Hz, 2H, Py), 7.52 (ddd, $J_{HH1} = 7.23$ Hz, $J_{HH2} = 5.96$ Hz, $J_{HH3} = 1.22$ Hz, 2H, Py), 4.57 (s, 10H, RuCp).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 160.7, 157.8, 153.9, 153.1, 151.5, 148.1, 140.6, 140.3, 123.3, 121.2, 118.2, 115.4, (24C, CO, Py), 68.0 (10C, RuCp).

Durch Etherdiffusion entstanden aus einer Lösung aus Aceton dunkelrote Kristalle.

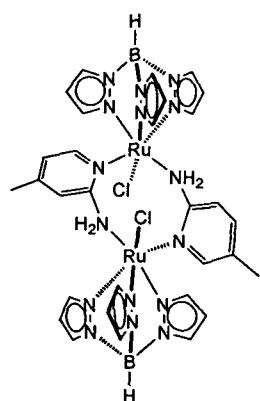
[RuTp(μ-apy)Cl]₂ (28a)

Eine Suspension von **5** (100 mg, 0.218 mmol) und apy (41 mg, 0.436 mmol) in DMF (3 mL) wurde bei 150°C für 2h gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde der Feststoff in Aceton aufgenommen und über Säulenchromatographie (Aceton/neutrales Al₂O₃) gereinigt. Die erste, gelbe Fraktion wurde gesammelt, das Lösungsmittel abgezogen und das gelbe Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 37 mg (38%)

Elem. Berech. für: C₂₈H₃₂B₂Cl₂N₁₆Ru₂ (MG: 887.30): C, 37.90; H, 3.64; N, 25.26. Gefunden: C, 37.88; H, 3.69; N, 25.17.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 10.64 (d, $J_{HH} = 9.9$ Hz, 2H, NH₂), 8.00 (d, $J_{HH} = 2.4$ Hz, 2H, Tp), 7.89 (m, 4H, Tp), 7.82 (d, $J_{HH} = 1.5$ Hz, 2H, Tp), 7.73 (d, $J_{HH} = 2.4$ Hz, 2H, Tp), 7.52 (dd, $J_{HH1} = 8.0$ Hz, $J_{HH2} = 6.9$ Hz, 2H, Py), 7.01 (d, $J_{HH} = 1.5$ Hz, 2H, Tp), 6.82 (d, $J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H, Py), 6.69 (d, $J_{HH} = 6.0$ Hz, 2H, Py), 6.61 (dd, $J_{HH1} = 6.9$ Hz, $J_{HH2} = 6.0$ Hz, 2H, Py), 6.41 (vt, $J_{HH} = 2.2$ Hz, 2H, Tp), 6.32 (vt, $J_{HH} = 2.2$ Hz, 2H, Tp), 6.08 (vt, $J_{HH} = 2.2$ Hz, 2H, Tp), 4.84 (d, $J_{HH} = 9.9$ Hz, 2H, NH₂).

[RuTp(μ-apic)Cl]₂ (28b)

Der Komplex wurde analog zu **25a** mit **5** (100 mg, 0.218 mmol) und apic (47 mg, 0.436 mmol) hergestellt.

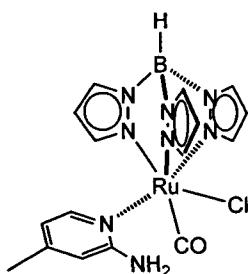
Ausbeute: 34 mg (34%)

Elem. Berech. für: $C_{30}H_{36}B_2Cl_2N_{16}Ru_2$ (MG: 915.40): C, 39.36; H, 3.96; N, 24.48. Gefunden: C, 39.29; H, 3.94; N, 24.45.

1H NMR (δ , $CDCl_3$, 20°C): 10.49 (d, $J_{HH} = 10.3$ Hz, 2H, NH_2), 7.90 (d, $J_{HH} = 6.8$ Hz, 2H, Py), 7.90 (d, $J_{HH} = 1.9$ Hz, 2H, Tp), 7.78 (d, $J_{HH} = 1.6$ Hz, 2H, Tp), 7.70 (d, $J_{HH} = 1.7$ Hz, 2H, Tp), 7.62 (d, $J_{HH} = 1.9$ Hz, 2H, Tp), 7.42 (t, $J_{HH} = 7.2$ Hz, 2H, Py), 6.88 (d, $J_{HH} = 1.4$ Hz, 2H, Tp), 6.75 (d, $J_{HH} = 8.4$ Hz, 2H, Py), 6.55 (d, $J_{HH} = 1.3$ Hz, 2H, Tp), 6.29 (vt, $J_{HH} = 2.2$ Hz, 2H, Tp), 6.19 (vt, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 2H, Tp), 5.95 (vt, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 2H, Tp), 4.87 (d, $J_{HH} = 10.1$ Hz, 2H, NH_2), 2.47 (s, 6H, CH_3^{Py}).

Durch Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung der Verbindung mit Et_2O wurden gelbe Kristalle erhalten, die für die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

$[RuTp(\kappa^1\text{-apic})(CO)Cl]$ (29)



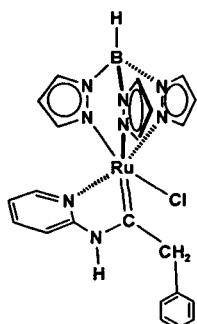
Eine Suspension von **5** (100 mg, 0.218 mmol) und apic (26 mg, 0.240 mmol) in DMF (3 mL) wurde bei 150°C für 2h gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurde etwa 10 Minuten lang CO durch die Lösung geleitet und die Reaktionsmischung dann für weitere 3h bei RT gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde der Rückstand mit Pentan (5 mL) gewaschen, und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 72 mg (68%)

Elem. Berech. für: $C_{16}H_{18}BClN_8ORu$ (MG: 485.71): C, 39.75; H, 3.74; N, 23.07. Gefunden: C, 39.78; H, 3.69; N, 23.10.

1H NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 7.93 (dd, $J_{HH1} = 2.4$ Hz, $J_{HH2} = 0.8$ Hz, 1H, Tp), 7.88 (dd, $J_{HH1} = 2.4$ Hz, $J_{HH2} = 0.8$ Hz, 1H, Tp), 7.76 (dd, $J_{HH1} = 2.4$ Hz, $J_{HH2} = 0.8$ Hz, 1H, Tp), 7.72 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 1H, Tp), 7.70 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 1H, Tp), 7.07 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 1H, Tp), 6.92 (bs, 1H, NH_2), 6.58 (m, 1H, Py³), 6.41 (d, $J_{HH} = 6.4$ Hz, 1H, Py⁶), 6.33 (vt, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 1H, Tp), 6.21 (m, 2H, Tp), 6.05 (dd, $J_{HH1} = 6.4$ Hz, $J_{HH2} = 1.8$ Hz, 1H, Py⁵), 2.18 (s, 3H, CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20 °C): 205.0 (1C, CO), 164.4 (1C, Py²), 151.9 (1C, Py⁶), 149.4 (1C, Py⁴), 145.2 (1C, Tp), 145.0 (1C, Tp), 142.7 (1C, Tp), 136.9 (1C, Tp), 136.1 (1C, Tp), 135.4 (1C, Tp), 114.8 (1C, Py⁵), 111.3 (1C, Py³), 107.3 (1C, Tp), 106.4 (2C, Tp), 20.3 (1C, CH_3).

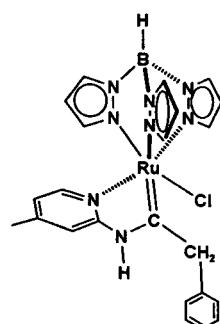
[RuTp(=CCH₂Ph-apy)Cl] (30)

5 (100 mg, 0.218 mmol) und **apy** (41 mg, 0.436 mmol) wurden in DMF (3 mL) 2h lang bei 150°C erhitzt. Zu der noch heißen Lösung (100°C) wurde Phenylacetylen (HC≡CPh) (45 mg, 0.436 mmol) zugegeben. Danach wurde für weitere 3h bei 80°C gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt in CH₂Cl₂ (1 mL) aufgenommen. Der enthaltene Feststoff wurde abfiltriert und das Produkt mit Et₂O (10 mL) gefällt. Der ockergelbe Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 73 mg (62%)

Elem. Berech. für: C₂₂H₂₂BClN₈ORu (MG: 545.80): C, 48.41; H, 4.06; N, 20.53. Gefunden: C, 48.44; H, 4.09; N, 20.76.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 12.34 (s, 1H, NH), 8.47 (d, J_{HH} = 5.7 Hz, 1H, Py⁶), 8.40 (bs, 1H, Tp), 8.16 (bs, 1H, Tp), 7.86 (bs, 2H, Tp), 7.46 (bs, 1H, Tp), 7.26 (bs, 1H, Tp), 7.10 (d, J_{HH} = 8.1 Hz, 1H, Py³), 6.99–6.75 (m, 5H, Ph), 6.56 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, Py^{4,5}), 6.47 (bs, 1H, Tp), 6.37 (bs, 1H, Tp), 5.50–5.32 (m, 2H, CH₂, Tp), 4.94 (bs, 1H, Tp), 4.54 (d, J_{HH} = 12.3 Hz, 1H, CH₂).

[RuTp(=CCH₂Ph-apic)Cl] (31a)

Der Komplex wurde analog zu **27** mit **5** (100 mg, 0.218 mmol), **apic** (26 mg, 0.240 mmol) und HC≡CPh (45 mg, 0.436 mmol) hergestellt.

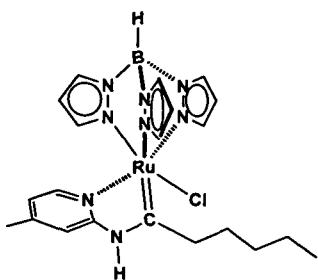
Ausbeute: 78 mg (64%)

Elem. Berech. für: C₂₃H₂₄BClN₈Ru (MG: 559.83): C, 49.35; H, 4.32; N, 20.02. Gefunden: C, 49.31; H, 4.39; N, 19.97.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 12.51 (s, 1H, NH), 8.44 (d, J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, Tp), 8.30 (d, J_{HH} = 5.8 Hz, 1H, Py⁶), 8.17 (d, J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, Tp), 7.87 (d, J_{HH} = 2.3 Hz, 2H, Tp), 7.44 (d, J_{HH} = 2.3 Hz, 1H, Tp), 6.94 (s, 1H, Py³), 6.89–6.44 (m, 7H, Py⁵, Ph, Tp), 6.38 (vt, J_{HH} = 2.3 Hz, 1H, Tp), 5.50 (d, J_{HH} = 11.4 Hz, 1H, CH₂), 5.33 (vt, J_{HH} = 2.3 Hz, 1H, Tp), 4.85 (d, J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, Tp), 4.53 (d, J_{HH} = 11.4 Hz, 1H, CH₂), 2.32 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 283.7 (1C, Ru=C), 159.7 (1C, Py²), 150.6 (1C, Py⁶), 147.7 (1C, Py⁴), 145.2 (1C, Tp), 142.4 (1C, Tp), 140.8 (1C, Tp), 135.6 (1C, Tp), 135.2 (1C, Tp), 135.0 (1C, Tp), 134.3 (1C, Ph¹), 129.5 (2C, Ph^{2,6}), 128.5 (2C, Ph^{3,5}), 126.0 (1C, Ph⁴), 119.9 (1C, Py⁵), 112.2 (1C, Py³), 106.7 (1C, Tp), 106.2 (1C, Tp), 105.5 (1C, Tp), 52.9 (1C, CH₂), 21.3 (1C, CH₃).

[RuTp(=CCH₂-n-Bu-apic)Cl] (31b)



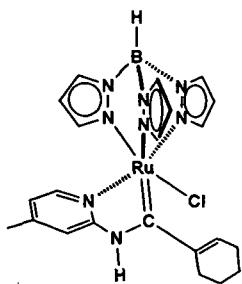
Der Komplex wurde analog zu **27** mit **5** (100 mg, 0.218 mmol), apic (26 mg, 0.240 mmol) und 1-Hexin (HC≡CBuⁿ) (36 mg, 0.436 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 79 mg (67%)

Elem. Berech. für: C₂₁H₂₈BClN₈Ru (MG: 539.84): C, 46.72; H, 5.23; N, 20.76. Gefunden: C, 46.60; H, 5.19; N, 20.67.

¹H NMR (δ , DMSO-d₆, 20°C): 13.07 (s, 1H, NH), 8.15 (d, J_{HH} = 5.8 Hz, 1H, Py⁶), 8.05 (d, J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, Tp), 7.97 (d, J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, Tp), 7.87 (d, J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, Tp), 7.75 (dd, J_{HH1} = 2.4 Hz, J_{HH2} = 0.6 Hz, 1H, Tp), 7.73 (d, J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, Tp), 7.43 (s, 1H, Py³), 6.98 (d, J_{HH} = 5.8 Hz, 1H, Py⁵), 6.44 (vt, J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, Tp), 6.28 (vt, J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, Tp), 5.88 (d, J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, Tp), 5.76 (d, J_{HH} = 1.3 Hz, Tp), 3.49–3.28 (m, 1H, CH₂), 3.25–3.07 (m, 1H, CH₂), 2.51 (s, 3H, CH₃^{Py}), 1.12–0.89 (m, 6H, CH₂), 0.63 (t, J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR (δ , DMSO-d₆, 20°C): 289.7 (1C, Ru=C), 160.0 (1C, Py²), 150.7 (1C, Py⁶), 148.5 (1C, Py⁴), 145.0 (1C, Tp), 142.6 (1C, Tp), 141.5 (1C, Tp), 136.5 (1C, Tp), 135.7 (1C, Tp), 135.6 (1C, Tp), 120.7 (1C, Py⁵), 111.9 (1C, Py³), 106.5 (1C, Tp), 106.4 (1C, Tp), 106.3 (1C, Tp), 47.0 (1C, CH₂), 32.2 (1C, CH₂), 25.7 (1C, CH₂), 22.5 (1C, CH₂), 21.5 (1C, CH₃^{Py}), 16.0 (1C, CH₃).

[RuTp(=CCH₂C₆H₅-apic)Cl] (31c)

Der Komplex wurde analog zu **27** mit **5** (100 mg, 0.218 mmol), apic (26 mg, 0.240 mmol) und 1-Ethynylcyclohexen (HC≡CC₆H₅) (46 mg, 0.436 mmol) hergestellt.

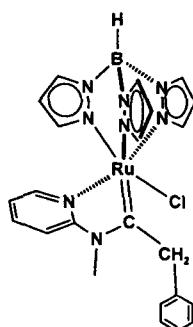
Ausbeute: 89 mg (72%)

Elem. Berech. für: C₂₃H₂₈BCIN₈Ru (MG: 563.86): C, 48.99; H, 5.01; N, 19.87. Gefunden: C, 48.94; H, 5.10; N, 19.74.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 12.05 (s, 1H, NH), 8.36 (d, J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, Tp), 8.30 (d, J_{HH} = 5.8 Hz, 1H, Py⁶), 7.99 (d, J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, Tp), 7.84 (d, J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, Tp), 7.75 (d, J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, Tp), 7.55 (d, J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, Tp), 7.10 (s, 1H, Py³), 6.79 (d, J_{HH} = 6.3 Hz, 1H, Py⁵), 6.44 (vt, J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, Tp), 6.30 (vt, J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, Tp), 5.76 (vt, J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, Tp), 5.59 (d, J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, Tp), 5.07 (bs, 1H, CH^{Cy}), 4.57 (d, J_{HH} = 12.5 Hz, 1H, CH₂), 3.74 (d, J_{HH} = 12.5 Hz, 1H, CH₂), 2.37 (s, 3H, CH₃^{Py}), 1.88-1.10 (m, 8H, CH₂^{Cy}).

¹³C{¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 285.4 (1C, Ru=C), 159.5 (1C, Py²), 150.7 (1C, Py⁶), 147.6 (1C, Py⁴), 145.2 (1C, Tp), 142.4 (1C, Tp), 141.2 (1C, Tp), 135.5 (1C, Tp), 135.2 (1C, Tp), 135.1 (1C, Tp), 131.8 (1C, Cy¹), 126.6 (1C, Py⁵), 120.0 (1C, Py³), 112.1 (1C, Cy²), 106.2 (1C, Tp), 106.1 (1C, Tp), 105.4 (1C, Tp), 55.5 (1C, CH₂), 29.1 (1C, CH₂^{Cy}), 25.8 (1C, CH₂^{Cy}), 23.1 (1C, CH₂^{Cy}), 22.1 (1C, CH₂^{Cy}), 21.4 (1C, CH₃^{Py}).

Durch Etherdiffusion in eine CH₂Cl₂-Lösung der Verbindung wurden Kristalle erhalten, die für die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

[RuTp(=CCH₂Ph-mapy)Cl] (32a)

Der Komplex wurde analog zu **27** mit **5** (100 mg, 0.218 mmol), 2-Methylaminopyridin (mapy) (26 mg, 0.240 mmol) und HC≡CPh (45 mg, 0.436 mmol) hergestellt.

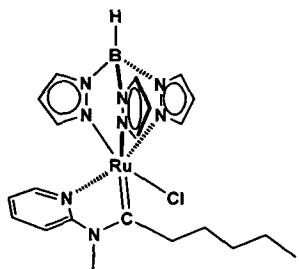
Ausbeute: 85 mg (70%)

Elem. Berech. für: $C_{23}H_{24}BClN_8Ru$ (MG: 559.83): C, 49.35; H, 4.32; N, 20.02. Gefunden: C, 49.34; H, 4.35; N, 19.96.

1H NMR (δ , CDCl₃, 20 °C): 8.58 (d, J_{HH} = 5.8 Hz, 1H, Py⁶), 8.33 (bs, 1H, Tp), 7.82 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, Tp), 7.77 (bs, 1H, Tp), 7.72 (d, J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, Tp), 7.69 (dd, J_{HH1} = 7.0 Hz, J_{HH2} = 8.5 Hz, 1H, Py⁴), 7.60 (d, J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, Tp), 7.40 (d, J_{HH} = 8.5 Hz, 1H, Py³), 7.29–7.11 (m, 5H, Ph), 7.08 (dd, J_{HH1} = 7.0 Hz, J_{HH2} = 5.8 Hz, 1H, Py⁵), 6.41 (vt, J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, Tp), 6.13 (vt, J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, Tp), 5.78 (vt, J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, Tp), 5.62 (d, J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, Tp), 5.32 (d, J_{HH} = 16.0 Hz, 1H, CH₂), 4.74 (d, J_{HH} = 16.0 Hz, 1H, CH₂), 3.81 (s, 3H, NCH₃).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (δ , CDCl₃, 20 °C): 289.6 (1C, Ru=C), 161.2 (1C, Py²), 152.3 (1C, Py⁶), 144.9 (1C, Tp), 142.6 (1C, Tp), 141.0 (1C, Tp), 137.7 (1C, Py⁴), 136.6 (1C, Tp), 135.9 (1C, Tp), 135.3 (1C, Tp), 135.1 (1C, Ph¹), 129.3 (2C, Ph^{2,6}), 129.2 (2C, Ph^{3,5}), 126.5 (1C, Ph⁴), 119.5 (1C, Py⁵), 110.1 (1C, Py³), 106.4 (1C, Tp), 106.2 (1C, Tp), 105.7 (1C, Tp), 49.7 (1C, CH₂), 36.9 (1C, NCH₃).

[RuTp(=CCH₂-n-Bu-mapy)Cl] (32b)



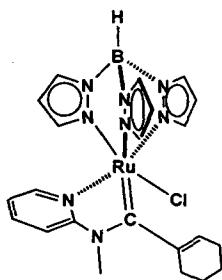
Der Komplex wurde analog zu **27** mit **5** (100 mg, 0.218 mmol), mapy (26 mg, 0.240 mmol) und HC≡CBuⁿ (36 mg, 0.436 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 86 mg (73%)

Elem. Berech. für: $C_{21}H_{28}BClN_8Ru$ (MG: 539.84): C, 46.72; H, 5.23; N, 20.76. Gefunden: C, 46.74; H, 5.24; N, 20.67.

1H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 8.53 (d, 1H, J_{HH} = 5.5 Hz, Py⁶), 8.24 (bs, 1H, Tp), 7.94 (bs, 1H, Tp), 7.94 (bs, 1H, Tp), 7.80 (d, 1H, J_{HH} = 1.3 Hz, Tp), 7.73 (d, 1H, J_{HH} = 1.7 Hz, Tp), 7.68–7.52 (m, 2H, Tp, Py⁴), 7.42 (bs, 1H, Py³), 7.00 (t, 1H, J_{HH} = 6.2 Hz, Py⁵), 6.35 (t, 1H, J_{HH} = 2.1 Hz, Tp), 6.22 (t, 1H, J_{HH} = 2.2 Hz, Tp), 5.80 (t, 1H, J_{HH} = 2.2 Hz, Tp), 5.65 (d, 1H, J_{HH} = 1.3 Hz, Tp), 3.95–3.71 (m, 4H, NCH₃, CH₂), 3.60–3.40 (m, 1H, CH₂), 1.31–0.96 (m, 6H, CH₂), 0.71 (t, 3H, J_{HH} = 6.7 Hz, CH₃).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 292.6 (1C, Ru=C), 163.0 (1C, Py²), 152.3 (1C, Py⁶), 144.8 (1C, Tp), 142.3 (1C, Tp), 141.2 (1C, Tp), 136.5, 136.0, 135.3, 135.1 (4C, Tp, Py⁴), 119.6 (1C, Py⁵), 110.5 (1C, Py³), 106.2 (2C, Tp), 105.6 (1C, Tp), 44.2 (1C, CH₂), 35.5 (1C, NCH₃), 32.2 (1C, CH₂), 24.0 (1C, CH₂), 22.4 (1C, CH₂), 14.2 (1C, CH₃).

[RuTp(=CCH₂C₆H₅-mapy)Cl] (32c)

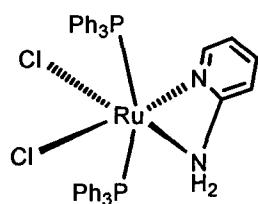
Der Komplex wurde analog zu **27** mit **5** (100 mg, 0.218 mmol), mapy (26 mg, 0.240 mmol) und HC≡CC₆H₅ (46 mg, 0.436 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 95 mg (77%)

Elem. Berech. für: C₂₃H₂₈BClN₈Ru (MG: 563.86): C, 48.99; H, 5.01; N, 19.87. Gefunden: C, 49.04; H, 5.11; N, 19.94.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 8.49 (d, J_{HH} = 4.7 Hz, 1H, Py⁶), 8.24 (d, J_{HH} = 1.4 Hz, 1H, Tp), 7.90 (d, J_{HH} = 1.4 Hz, 1H, Tp), 7.75 (d, J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, Tp), 7.72–7.63 (m, 2H, Tp, Py⁴), 7.53 (d, J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, Tp), 7.39 (d, J_{HH} = 8.4 Hz, 1H, Py³), 7.01 (t, J_{HH} = 6.1 Hz, 1H, Py⁵), 6.33 (vt, J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, Tp), 6.14 (vt, J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, Tp), 5.75 (vt, J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, Tp), 5.63 (d, J_{HH} = 1.4 Hz, 1H, Tp), 5.53 (bs, 1H, CH^{Cy}), 4.28 (d, 1H, J_{HH} = 15.8 Hz, CH₂), 3.87 (s, 3H, NCH₃), 3.51 (d, 1H, J_{HH} = 15.8 Hz, CH₂), 2.15–0.98 (m, 8H, CH₂^{Cy}).

¹³C{¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 291.3 (1C, Ru=C), 161.1 (1C, Py²), 152.3 (1C, Py⁶), 144.8 (1C, Tp), 142.6 (1C, Tp), 141.0 (1C, Tp), 136.4 (1C, Tp), 135.8 (1C, Tp), 135.0 (1C, Tp), 132.6 (1C, Cy¹), 125.5 (1C, Py⁴), 119.2 (1C, Py⁵), 112.8 (1C, Cy²), 109.9 (1C, Py³), 106.1 (1C, Tp), 106.0 (1C, Tp), 105.5 (1C, Tp), 52.0 (1C, CH₂), 36.3 (1C, NCH₃), 29.8 (1C, CH₂^{Cy}), 25.8 (1C, CH₂^{Cy}), 23.4 (1C, CH₂^{Cy}), 22.6 (1C, CH₂^{Cy}).

[RuCl₂(PPh₃)₂(κ^2 N,N'-apy)] (34)

Zu einer Lösung von **33** (300 mg, 0.313 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wurde apy (30 mg, 0.313 mmol) zugegeben, und die Reaktionsmischung bei RT gerührt. Die Mischung wurde 4h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der orange Feststoff 3 x mit Et₂O gewaschen (45 mL) und getrocknet.

Ausbeute: 190 mg (77%)

Elem. Berech. für: C₄₁H₃₆Cl₂N₂P₂Ru (MG: 790.67): C, 62.28; H, 4.59; N. Gefunden: C, 62.32; H, 4.52.

¹H NMR (δ , DMSO-d₆, 20°C): 7.54-6.67 (m, 34H, PPh₃, Py), 3.89 (s, 2H, NH₂).

¹³C{¹H} NMR (δ , DMSO-d₆, 20°C): 160.2 (1C, Py²), 148.1 (1C, Py⁶), 137.4 (1C, Py⁴), 135.5 (J_{CP} = 9.2 Hz, 6C, Ph⁴), 133.7 (J_{CP} = 44.1 Hz, 6C, Ph¹), 133.7 (J_{CP} = 19.8 Hz, 12C, Ph^{2,6}), 129.3 (J_{CP} = 17.0 Hz, 12C, Ph^{3,5}), 112.2 (1C, Py³), 108.4 (1C, Py⁵).

³¹P {¹H} NMR (δ , DMSO-d₆, 20°C): 49.9 (PPh₃).

Durch Etherdiffusion entstanden aus einer Lösung aus CHCl₃ orange Kristalle.

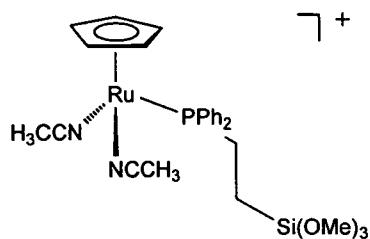
4 Komplexe zur Immobilisierung

Allgemeines

Der verwendete Ligand Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃ wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.⁸³ Zur Durchführung aller Experimente zur Immobilisierung wurde Merck Silika mit einer spezifischen Oberfläche von 388 ± 2 m²/g verwendet. Das Silika wurde unmittelbar vor der Adsorption 10 min in der UV-Kammer behandelt, um organische Verunreinigungen zu entfernen. Eine Aufbereitung bei erhöhten Temperaturen wurde nicht angewandt. Das für die Presslingsherstellung eingesetzte KBr wurde vor Verwendung über Nacht bei 180°C im Vakuum getrocknet und anschließend im Trockenschrank über P₂O₅ gelagert. Vorbereitete Presslinge wurden im Exsikkator, verpackt in Alufolie, über P₂O₅ aufbewahrt.

Festkörper NMR Spektroskopie

Alle ³¹P NMR Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE-300 Spektrometer (Standard Bore), ausgestattet mit einem 4 mm Breitband MAS Probenkopf und ZrO₂ Rotoren. Die Rotationsgeschwindigkeit für alle Experimente betrug 12 kHz. Die Phosphorspektren wurden in Bezug auf H₃PO₄ (85%) referenziert, der ³¹P NMR Peak von festem PPh₃ wurde dabei auf -7.0 ppm gesetzt. ³¹P-CP/MAS Spektren (Cross Polarisation mit Magic Angle Spinning) wurden mit einer Kontaktzeit von 3 ms und einem Relaxationsdelay von 6 s gemessen. Quantitative Messungen wurden mit ³¹P Single Pulse Experimenten mit einem Relaxationsdelay von 120 s durchgeführt.

[RuCp(CH₃CN)₂(Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃)]PF₆ (35)

Zu einer Lösung von **1** (100 mg, 0.230 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃ (77 mg, 0.230 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2h bei RT gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit PE gewaschen (2 x 5 mL) und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 109 mg (68%).

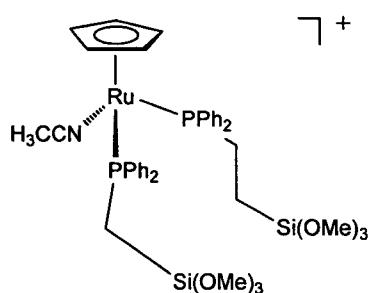
Elem. Berech. für: C₂₆H₃₄F₆N₂O₃P₂RuSi (MG: 727.66): C, 42.62; H, 5.37. Gefunden: C, 42.58; H, 5.41.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 7.66-7.40 (m, 10H, PPh₂), 4.53 (s, 5H, RuCp), 3.53 (s, 9H, Si(OMe)₃), 2.70-2.55 (m, 2H, PCH₂CH₂), 2.38 (d, J_{HP} = 1.42 Hz, 6H, CH₃CN), 0.71-0.53 (m, 2H, PCH₂CH₂).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 132.2 (J_{CP} = 40.4 Hz, 2C, Ph¹), 132.9 (J_{CP} = 10.1 Hz, 4C, Ph^{2,6}), 130.4 (J_{CP} = 2.8 Hz, 2C, Ph⁴), 128.9 (J_{CP} = 9.7 Hz, 4C, Ph^{3,5}), 128.6 (2C, CH₃CN), 22.9 (J_{CP} = 22.9 Hz, 1C, PCH₂CH₂), 76.5 (J_{CP} = 1.84 Hz, 5C, RuCp), 50.4 (J_{CP} = 1.8 Hz, 3C, Si(OMe)₃), 4.00 (J_{CP} = 2.76 Hz, 1C, PCH₂CH₂), 3.2 (J_{CP} = 0.9 Hz, 2C, CH₃CN).

³¹P{¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 47.5 (PPh₂), -146.5 ($^1J_{PF}$ = 707.9 Hz, PF₆).

IR (KBr): 2280 cm⁻¹ ν (CN).

[RuCp(CH₃CN)(Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃)₂]PF₆ (36)

Der Komplex wurde analog zu **35** mit **1** (100 mg, 0.230 mmol) und Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃ (154 mg, 0.460 mmol) hergestellt.

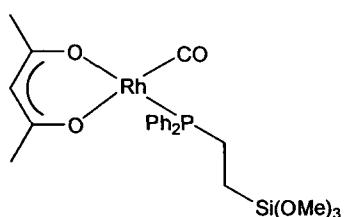
Ausbeute: 173 mg (73%)

Elem. Berech. für: C₄₁H₅₄F₆NO₆P₃RuSi₂ (MG: 1021.04): C, 48.23; H, 5.33. Gefunden: C, 48.36; H, 5.26.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 7.61-7.21 (m, 20H, PPh₂), 4.76 (s, 5H, RuCp), 3.47 (s, 18H, Si(OMe)₃), 2.53 (s, 3H, CH₃CN), 2.28-2.09, 1.86-1.76 (m, 4H, PCH₂CH₂), 0.45-0.26 (m, 4H, PCH₂CH₂).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 137.1 (2C, Ph), 134.5 (2C, Ph), 132.8 (8C, Ph), 130.6 (2C, Ph), 130.2 (2C, Ph), 129.6 (1C, CH₃CN), 128.9 (8C, Ph), 82.3 (J_{CP} = 0.5 Hz, 5C, RuCp), 50.4 (6C, Si(OMe)₃), 21.9 (J_{CP} = 11.3 Hz, 2C, PCH₂CH₂), 4.6 (J_{CP} = 3.2 Hz, 2C, PCH₂CH₂), 3.8 (1C, CH₃CN).
 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 44.8 ($P\text{Ph}_2$), -143.0 (J_{PF} = 707.7 Hz, PF_6).
IR (KBr): 2271 cm⁻¹ ν (CN).

[Rh(acac)(CO)(Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃)] (39)



Zu einer Lösung von **37** (100 mg, 0.387 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃ (130 mg, 0.387 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4h bei RT gerührt, dabei änderte sich die Farbe von orange nach dunkelgrün. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Et₂O gewaschen (2 x 5 mL) und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als grünes Öl erhalten.

Ausbeute: 182 mg (83%)

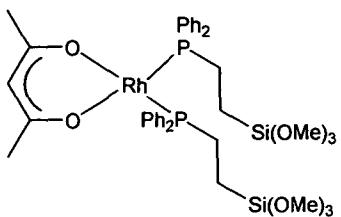
Elem. Berech. für: C₂₃H₃₀O₆PRhSi (MG: 564.46): C, 48.94; H, 5.34. Gefunden: C, 49.09; H, 5.22.

^1H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 7.61-7.47 (m, 10H, $P\text{Ph}_2$), 5.51 (s, 1H, MeCOCHCOMe), 3.49 (s, 9H, Si(OMe)₃), 2.01 (s, 3H, MeCOCHCOMe), 1.81 (s, 3H, MeCOCHCOMe), 2.57-2.50 (m, 2H, PCH₂CH₂), 0.85-0.78 (m, 2H, PCH₂CH₂).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 190.4 (J_{CRh} = 76.1 Hz, J_{CP} = 25.6 Hz, 1C, CO), 188.0 (1C, MeCOCHCOMe), 185.4 (1C, MeCOCHCOMe), 134.1 (J_{CP} = 48.4 Hz, 2C, Ph¹), 133.5 (J_{CP} = 10.4 Hz, 4C, Ph^{2,6}), 130.7 (J_{CP} = 2.0 Hz, 2C, Ph⁴), 128.7 (J_{CP} = 9.7 Hz, 4C, Ph^{3,5}), 100.5 (1C, MeCOCHCOMe), 50.2 (3C, Si(OMe)₃), 27.1 (1C, MeCOCHCOMe), 26.4 (1C, MeCOCHCOMe), 20.8 (J_{CP} = 29.1 Hz, 1C, PCH₂CH₂), 4.3 (J_{CP} = 2.8 Hz, 1C, PCH₂CH₂).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 62.5 (J_{PRh} = 173.7 Hz, $P\text{Ph}_2$).

IR (KBr): 1975 cm⁻¹ ν (CO).

[Rh(acac)(Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃)₂] (40)

Zu einer Lösung von **38** (100 mg, 0.387 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃ (258 mg, 0.772 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4h bei RT gerührt, dabei änderte sich die Farbe von orange nach dunkelrot. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit PE gewaschen (2 x 5 mL) und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 278 mg (83%)

Elem. Berech. für: C₃₉H₅₃O₆P₂RhSi₂ (MG: 870.02): C, 53.79; H, 6.13. Gefunden: C, 53.97; H, 6.40.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 8.11-7.93 (m, 4H, PPh₂), 7.65-7.43 (m, 4H, PPh₂), 7.40-7.20 (m, 8H, PPh₂), 6.83-6.70 (m, 4H, PPh₂), 5.36 (s, 1H, MeCOCHCOMe), 3.43 (s, 18H, Si(OMe)₃), 3.25-3.12 (m, 2H, PCH₂CH₂), 3.04-2.83 (m, 2H, PCH₂CH₂), 1.97 (s, 6H, MeCOCHCOMe), 0.29-0.14 (m, 2H, PCH₂CH₂), 0.12-0.05 (m, 2H, PCH₂CH₂).

¹³C {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 184.4 (2C, MeCOCHCOMe), 135.0 (J = 4.60 Hz, Ph), 133.4 (J = 3.45 Hz, Ph), 131.1 (J = 1.41 Hz, Ph), 131.1 (J = 9.12 Hz, Ph), 130.5 (J = 1.44 Hz, Ph), 128.9 (J = 11.5 Hz, Ph), 128.5 (J = 4.56 Hz, Ph), 128.3 (J = 5.04 Hz, Ph), 98.6 (1C, MeCOCHCOMe), 50.2 (3C, Si(OMe)₃), 27.5 (J_{CP1} = 4.56 Hz, J_{CP2} = 0.64 Hz, 1C, PCH₂CH₂), 22.7 (2C, MeCOCHCOMe), 3.3 (J = 5.04 Hz, 1C, PCH₂CH₂).

³¹P {¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 33.9 (J_{PRh} = 132.7 Hz, PPh₂).

Immobilisierung

Der Phosphinligand Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃ und die Komplexe **35**, **36**, **39** und **40** wurden durch starkes Rühren einer Suspension von SiO₂ und einer entsprechenden Menge Ligand oder Komplex (typischerweise 280 mmol Substrat pro 250 mg SiO₂) in Toluol (20 mL) unter Stickstoffatmosphäre immobilisiert. Nach 24h bei RT wurde der Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, das Silika mehrere Male mit Toluol und CH₂Cl₂ gewaschen und erneut zentrifugiert. Der resultierende, gelbe Feststoff wurde unter Vakuum bei RT 24h getrocknet und durch IR und ³¹P-CP/MAS NMR Spektroskopie charakterisiert.

³¹P-CP/MAS: δ = -14.7 ppm Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃

δ = 49.1 ppm [RuCp(CH₃CN)₂(Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃)]PF₆ (**35**)

δ = 39.9 ppm [RuCp(CH₃CN) (Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃)₂]PF₆ (**36**)

δ = 52.4 ppm [Rh(acac)(CO)(Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃)] (**39**)

δ = 35.8 ppm [Rh(acac)(Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃)₂] (**40**)

Bestimmung der Oberflächenbedeckung

Die Oberflächenbedeckung für $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$, 35 und 36 wurde zum Vergleich durch zwei unabhängige Methoden, nämlich durch IR-Spektroskopie (*Methode A*), als auch ^{31}P MAS NMR Spektroskopie (*Methode B*) bestimmt. Für den Rhodiumkomplex 39 wurde wegen der guten Übereinstimmung der Ergebnisse und der aufwendigen Arbeitsweise bei *Methode A* nur mehr *Methode B* durchgeführt.

Methode A

Es wurden Mischungen durch Einwaage definierter Mengen des jeweiligen Komplexes und Silika hergestellt, wodurch simuliert werden sollte, dass Silikapulver mit verschiedener, bestimmter Oberflächenbeladung vorliegt. Davon wurden KBr-Presslinge hergestellt, die 5.6 w/w% (bezogen auf KBr) der Kalibrierungsmischung enthalten. Die gemessenen IR-Spektren wurden zur Erstellung einer Eichkurve herangezogen, in der die Integrale der $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Schwingungen der Phosphingruppen als Funktion der Beladung aufgetragen wurden. Der flüssige Phosphinligand wurde vor der entsprechenden Behandlung mit 5w/w% HCl polymerisiert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die so erhaltenen Werte für die Oberflächenbedeckungen betragen:

52 Moleküle/100 nm² ($8.63 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²) ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$)

52 Moleküle/100 nm² ($8.63 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²) (35)

18 Moleküle/100 nm² ($2.99 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²) (36)

Methode B

Proben mit definierter Einwaage an beladenem Silika und einem externen Standard ($[\text{NBu}_4]^+\text{PF}_6^-$ für den freien Liganden und 39, $\text{Ph}_3\text{P=O}$ für 35 und 36) wurden zur Messung von Single Pulse ^{31}P MAS NMR Spektren mit einem Pulsdelay von 120 s herangezogen. Aus dem Vergleich der Integrale der Phosphorsignale, also jenem des PF_6^- -Gegenions, des $\text{Ph}_3\text{P=O}$ und dem der jeweiligen Verbindung kann die jeweilige Oberflächenbeladung errechnet werden. Das Integral des PF_6^- -Signals von $[\text{NBu}_4]^+\text{PF}_6^-$ bzw. 35 und 36 wurde dabei jeweils gleich 1 gesetzt.

39 Moleküle/100 nm² ($6.43 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²) ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$)

66 Moleküle/100 nm² ($11.00 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²) (35)

13 Moleküle/100 nm² ($2.18 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²) (36)

44 Moleküle/100 nm² ($7.30 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²) (39)

Redoxisomerisierung von Allylalkohol mit immobilisiertem 35

Methode A

Allylalkohol wurde in Fluorbenzol gelöst (1v/v% Lösung), um IR-Durchlässigkeit der Probe zu gewährleisten. Die Reaktion wurde zwischen CAF_2 -Platten, die durch einen 0.2 mm Teflon-Spacer getrennt sind, überwacht. Es wurden 2 mg des immobilisierten Komplexes **35** zugegeben, dies entspricht etwa 2.05 mol% des Prekatalysators. Nach Auftragen von 180 μL des Allylalkohols in Fluorbezahl wurde ein erstes IR-Spektrum gemessen. Die Reaktionslösung wurde auf 60°C erwärmt und weitere Spektren wurden in definierten Zeitabständen aufgezeichnet. Alle Spektren wurden gegen reines Fluorbenzol referenziert. Der Umsatz der Katalysereaktion von Allylalkohol zu Propanal kann an Hand der Integration des kleiner werdenden OH-Peaks des Alkohols und des neu entstehenden Peaks bei 2714 cm^{-1} , der einem der beiden CH-Peaks der CHO-Gruppe des Aldehyds entspricht, beobachtet werden. Nach jedem Reaktionszyklus wurde die Reaktionslösung mit Hilfe einer Spritze entfernt, der Katalysator wurde getrocknet und durch 15-minütiges Spülen der Zelle mit trockenem Stickstoff regeneriert. Die Prozedur wurde nach Einfüllen frischer, verdünnter Allylalkohollösung wiederholt.

Methode B

Eine Suspension von 80 mg der immobilisierten Verbindung **35** (entspricht etwa 0.15 mol% des Prekatalysators), wurde in reinem Allylalkohol (1 mL) bei 70°C im Schlenk-Rohr gerührt. Von einer Probe der Reaktionsmischung wurde nach 24h ein ^1H NMR Spektrum gemessen, das über den quantitativen Umsatz der Reaktion Aufschluß gibt. Der Regeneration des Katalysators erfolgte durch Absetzen lassen des Silika, Abdekantieren des Alkohols und Trocknen im Hochvakuum. Das Pulver wurde mit Pentan gewaschen, erneut getrocknet und nach Auswaage im nächsten Katalysezyklus wieder eingesetzt. Das ^1H NMR Spektrum zeigte einen nur 8%igen Umsatz im zweiten Katalysezyklus, und keine Aktivität des Katalysators mehr in weiteren Zyklen.

Unter denselben Reaktionsbedingungen zeigte **36** überhaupt keine Aktivität bei der Umsetzung zu Allylalkohol.

Hydroformylierung und Hydrierung mit immobilisiertem **39** und **40**

Die Hydroformylierungsreaktionen wurden in einem Stahlautoklaven (50 cm^3) mit Magnetrührer bei 10 atm $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ durchgeführt. Eine entsprechende Menge des Katalysators in einem kleinen Teflonbehälter wurde mit Toluol (1.5 mL) und 1-Hexen (1.5 mL) in den Autoklaven unter Stickstoffatmosphäre eingebracht. Der geschlossene Autoklav wurde mit H_2 (5 atm) befüllt und der Druck unter Zufuhr von CO auf 10 atm erhöht. Nach der gewählten Reaktionszeit wurde der Reaktor abgekühlt und die flüssige Probe mittels GC-MS analysiert.

Die Hydrierungsreaktionen wurden in ähnlicher Weise in einem Stahlautoklaven (150 cm^3) bei 90°C unter H_2 -Druck (10.5 atm) durchgeführt.

5 DFT-Rechnungen und Strukturbestimmung

Theoretische Berechnungen

Alle Berechnungen wurden mit dem Gaussian98 Software Paket auf der Silicon Graphics Origin 2000 der TU Wien durchgeführt.^[84] Die Geometrie und Energie der Modellkomplexe und deren Übergangszustände wurden auf dem B3LYP Level optimiert.^[85] Für die Beschreibung der Elektronen des Rutheniumatoms wurde der Stuttgart/Dresden ECP (SDD) Basissatz^[86], für die C, N, and H Atome der 6-31g** Basissatz^[87] verwendet. Um sicher zu gehen, dass die Strukturen keine imaginären Frequenzen beinhalteten, wurde eine Schwingungsanalyse durchgeführt. Die Geometrien wurden ohne Symmetriebeschränkungen optimiert (C₁ Symmetrie).

Kristallographische Strukturbestimmung

Kristallographische Daten und experimentelle Details finden sich in den Tabellen 13 – 20. Alle röntgenographischen Daten wurden auf einem Bruker Smart CCD Flächendetektor-Diffraktometer (Mo-K α Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 0.3° ω -Scan Frames im Ausmaß von Halb- oder Vollkugeln des reziproken Raums Bruker Kryoflex IN₂ Kühlanlage. Korrekturen für Absorption und $\lambda/2$ -Effekt wurden mit dem Programm SADABS^[88] vorgenommen. Die Kristallstrukturen wurden überwiegend mit direkten Methoden und gelegentlich mit Patterson-Methode unter Verwendung des Programms SHELXS97^[89] gelöst. Strukturverfeinerungen erfolgten auf Basis von F²-Werten mit dem Programm SHELXL97.^[90] Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden in kritischen Fällen unrestringiert verfeinert. In allen anderen Fällen wurden sie in idealisierte Positionen eingesetzt und reitend verfeinert.

Literaturverzeichnis

- ¹ Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.
- ² (a) Gemel, C.; Kickelbick, G.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2119. (b) Slugovc, C.; Sapunov, V. N.; Wiede, P.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4209.
- ³ (a) Slugovc, C.; Mathner, K.; Kacel, M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2043. (b) Pavlik, S.; Gemel, C.; Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 301.
- ⁴ Coalter, J. N.; Huffmann, J. C.; Caulton, K. C. *Organometallics* **2000**, *19*, 3569.
- ⁵ Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 827.
- ⁶ (a) Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *39*, 2805. (b) Fürstner, A. *Alkene Metathesis in Organic Synthesis* **1998**; Springer, New York.
- ⁷ Katayama, H.; Ozawa, F. *Chem. Lett.* **1998**, 67.
- ⁸ Trost, B. M.; Kulawiec, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2027.
- ⁹ Slugovc, C.; Rüba, E.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 4230.
- ¹⁰ Cornils, B.; Herrmann, W. A. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* **1996**, WILEY/VCH, New York.
- ¹¹ Ruhrchemie AG **1938**, DE 849 548.
- ¹² (a) Chang, B. H.; Coil, P. C.; Brown, M. J.; Barnett, K. W. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, C23. (b) He, Z.; Lagan, N.; Neibecker, D.; Methieu, R.; Bonnet, J. J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 247.
- ¹³ (a) Kalck, P.; Peres, Y.; Jenck, J. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 121. (b) Süss-Fink, G. *Adv. Chem. Ser.* **1992**, *230*, 419.
- ¹⁴ (a) Oro, L. A.; Pinillos, M. T.; Royo, M.; Pastor, E. *J. Chem. Res. Synop.* **1984**, 206.
- ¹⁵ (a) Allum, K. G.; Hancock, R. G.; Howell, I. V.; McKenzie, S.; Pitkethly, R. C.; Robinson, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *87*, 203. (b) Farrell, M. O.; van Dyke, C. H.; Boucher, L. J.; Metlin, S. J. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, 367.
- ¹⁶ Hanrong, G.; Angelici, R. J. *Organometallics* **1998**, *18*, 989.
- ¹⁷ (a) Grotjahn, D. B.; Lo, H. C. *Organometallics* **1996**, *15*, 2860. (b) Slugovc, C.; Rüba, E.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Mereiter, K. *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 1241.
- ¹⁸ Rüba, E.; Simanko, W.; Mauthner, K.; Soldouzi, K. M.; Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 3843.
- ¹⁹ (a) Golovin, M. N.; Rahman, M. N.; Belemonte, J. E.; Giering, W. P. *Organometallics* **1985**, *4*, 1981. (b) Bush, R. C.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 681. (c) Chen, L.; Poe, A. J. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 265.
- ²⁰ Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- ²¹ Becker, E.; Slugovc, C.; Rüba, E.; Standfest-Hauser C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 55.
- ²² Trofimko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842.
- ²³ Rüba, E.; Simanko, W.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 382.
- ²⁴ Albers, M. O.; Crosby, S. F. A.; Liles, D. C.; Robinson, D. J.; Shaver, A.; Singleton, E. *Organometallics* **1987**, *6*, 2014.
- ²⁵ Fischer, E. O.; Maasbol, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, *3*, 580.
- ²⁶ Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- ²⁷ Lee, D.-H.; Chen, J.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **2001**, 213.
- ²⁸ Slugovc, C.; Mereiter, K.; Trofimko, S.; Carmona, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2158.

- ²⁹ Becker, E.; Rüba, E.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 3851.
- ³⁰ (a) Coalter, J. N.; Spivak, G. J.; Gerard, H.; Clot, E.; Davidson, E.R.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9388. (b) Coalter, J. N.; Bollinger, J. C.; Huffman, J. C.; Werner-Zwanziger, U.; Caulton, K. G.; Davidson, E. R.; Gérard, H.; Clot, E.; Eisenstein, O. *New. J. Chem.* **2000**, *24*, 9.
- ³¹ Wilhelm, T. E.; Belderrain, T. R.; Brown, S. N.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 3867.
- ³² Coalter, J. N.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *Organometallics* **2000**, *19*, 3569.
- ³³ Rüba, E.; Hummel, A.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 4955.
- ³⁴ (a) Ohtaka, A.; Kato, N.; Kurosawa, H. *Organometallics* **2002**, *21*, 5464. (b) Casey, C. P.; Czerwinski, C. J.; Fusie, K. A.; Hayashi, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3971. (c) Steinborn, D.; Gerisch, M.; Bruhn, C.; Davies, J. A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 680.
- ³⁵ Loerting, T.; Tautermann, C.; Kroemer, R. T.; Kohl, I.; Hallbrucker, A.; Mayer, E.; Liedl, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 891.
- ³⁶ Pommerening, C. A.; Bachrach, S. M.; Sunderlin, L. S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1214.
- ³⁷ (a) Bodnar, T.; Cutler, A.R. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, C31. (b) Casey, C.; Miles, W. H.; Tukada, H. J. *Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2942. (c) Bly, R. S.; Bly, R. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1046.
- ³⁸ Lee, D.-H.; Chen, J.; Faller, J. W.; Crabtree, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 3843.
- ³⁹ (a) Kempe, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 791. (b) Cabeza, J. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1559.
- ⁴⁰ (a) Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Williamson, A.; Wright, L. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 4862. (b) Soria Alvarez, C.; Bond, A. D.; Cave, D.; Mosquera, M. E. G.; Harron, E. A.; Layfield, R. A.; McPartlin, M.; Rawson, J. M.; Wodd, P. T.; Wright, D. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 2980.
- ⁴¹ Xu, X.; James, S. L.; Mingos, D. M. P.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3783.
- ⁴² (a) Fish, R. H.; Kim, H.-S.; Fong, R. H. *Organometallics* **1991**, *10*, 770. (b) Chaudret, B.; Jalon, F. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 711. (c) Chaudret, B.; Jalon, F. A.; Perez-Manrique, M.; Lahoz, F.; Plou, F. J.; Sanchez-Delgado, R. *New. J. Chem.* **1990**, *14*, 331.
- ⁴³ Fish, R. H.; Kim, H.-S.; Fong, R. H. *Organometallics* **1989**, *8*, 1375.
- ⁴⁴ Rüba, E.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Sapunov, V. N.; Kirchner, K.; Schottenberger, H.; Calhorda, M. J.; Veiros, L. F. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3984.
- ⁴⁵ (a) Hunter, A. D.; Shilliday, L.; Furey, W. S.; Zaworotko, M. J. *Organometallics* **1989**, *8*, 1375. (b) Djukic, J.-P.; Rose-Munch, F.; Rose, E.; Vaissermann, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1295.
- ⁴⁶ (a) Nishio, M.; Matsuzaka, H.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 965 und Referenzen. (b) Takagi, Y.; Matsuzaka, H.; Ishii, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 4445.
- ⁴⁷ Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473.
- ⁴⁸ Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- ⁴⁹ (a) Köcher, C.; Herrmann, W. A.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261. (b) Chen, J. C. C.; Lin, I. J. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 839. (c) Peris, E.; Loch, J. A.; Mata, J.; Crabtree, R. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 201.
- ⁵⁰ McGuinness, D. S.; Cavell, K. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 741. (b) Nielsen, D. J.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 116.
- ⁵¹ Trimmel, G.; Slugovc, C.; Wiede, P.; Mereiter, K.; Sapunov, V.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1076.
- ⁵² Die Struktur von **25b** ~CH₂Cl₂~0.6 O(C₂H₅)₂ ist unter CCDC-186560 zu finden.
- ⁵³ Hartley, F. T. *Supported Metal Complexes* **1985**, Reidel, Dordrecht, The Netherlands.

- ⁵⁴ (a) Li, D.; Ratner, M. A.; Marks, T. J.; Zhang, C.; Yang, J.; Wong, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7389. (b) Nystrom, M. J.; Wessels, B. W.; Studebaker, D. B.; Marks, T. J.; Lin, W. P.; Wong, G. K. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 365.
- ⁵⁵ (a) Manners, I.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, *10*, 857. (b) Resendes, R.; Massey, J. A.; Dorn, H.; Power, K. N.; Winnik, M. A.; Manners, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2570. (c) Lammertink, R. G. H.; Hempenius, M. A.; Van Den Enk, J. E.; Chan, V. Z. H.; Thomas, E. L.; Vansco, G. J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 98.
- ⁵⁶ (a) Pertucci, M. G. L.; Kakkar, A. K. *Chem. Commun.* **1995**, 1577. (b) Miessner, H.; Richter, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 117. (c) Merckle, C.; Haubrich, S.; Blümel, J. J. *Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 44. (d) Sandee, A. J.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. M. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8468. (e) Kakkar, A. K. *Chem Rev.* **2002**, *102*, 3579.
- ⁵⁷ Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- ⁵⁸ (a) Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7155. (b) Balachander, N.; Sukenik, C. *Langmuir* **1990**, *6*, 1621. (c) Kurth, D. G.; Bein, T. *Langmuir* **1993**, *9*, 2965. (d) Vallant, T.; Kattner, J.; Brunner, H.; Mayer, U.; Hoffmann, H. *Langmuir* **1999**, *15*, 5339.
- ⁵⁹ Vallant, T.; Simanko, W.; Brunner, H.; Mayer, U.; Hoffmann, H.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 3744.
- ⁶⁰ Lummerstorfer, T. Diplomarbeit, **2002**.
- ⁶¹ Liu, D. K.; Wrighton, M. S.; McKay, D. R.; Maciel, G. E. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 212.
- ⁶² Peanaky, J.; Schneider, H. M.; Granick, S. *Langmuir* **1995**, *11*, 953.
- ⁶³ (a) Rojas, S.; Terreros, P.; J. Fierro, L. G. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002**, *184*, 19. (b) Gao, H.; Angelici, R. J. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, *145*, 83. (c) Gao, H.; Angelici, R. J. *Organometallics* **1998**, *17*, 3063.
- ⁶⁴ Bianchini, C.; Burnaby, D. G.; Evans, J.; Frediani, P.; Meli, A.; Oberhauser, W.; Psaro, R.; Sordelli, L.; Vizza, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5961.
- ⁶⁵ Van Leeuwen, P. W. N. M.; Sandee, A. J.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002**, *182-183*, 107.
- ⁶⁶ Sandee, A. J.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8468.
- ⁶⁷ Lindner, E.; Auer, F.; Baumann, A.; Wegner, P.; Mayer, H. A.; Bertagnollo, Reinohl, U.; Ertel, T. S.; Weber, A. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2000**, *57*, 97.
- ⁶⁸ Lindner, E.; Brugger, S.; Steinbrecher, S.; Plies, E.; Seiler, M.; Bertagnollo, H.; Wegner, P.; Mayer, H. A. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 54.
- ⁶⁹ Merckle, C.; Haubrich, S.; Blümel, J. J. *Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 44.
- ⁷⁰ De Groot, D.; Emmerink, P. G.; Caucke, C.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 711.
- ⁷¹ (a) Trzeciak, A. M.; Głowiak, T.; Grzybek, R.; Ziółkowski, J. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1831. (b) Varshavsky, Y. S.; Galding, M. R.; Cherkasova, T. G.; Podkorytov, I. S.; Nikolskii, A. B.; Trzeciak, A. M.; Olejnik, Z.; Lis, T.; Ziółkowski, J. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 195.
- ⁷² Suzuki, H.; Matsuura, S.; Moro-Oka, Y.; Ikawa, T. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 247.
- ⁷³ (a) Pięta, D.; Trzeciak, A.; Ziółkowski, J. J. *J. Mol. Catal.* **1982**, *75*, 302. (b) Trzeciak, A.; Ziółkowski, J. J. *J. Mol. Catal.* **1986**, *34*, 213. (c) Trzeciak, A.; Ziółkowski, J. J. *J. Mol. Catal.* **1988**, *43*, 335.
- ⁷⁴ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon, New York, 1988.
- ⁷⁵ (a) Gill, T. P.; Mann, K. R. *Organometallics* **1982**, *1*, 485. (b) Trost, B. M.; Old, C. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2544.
- ⁷⁶ Gemel, C.; Trimmel, G.; Slugovc, C.; Kremel, S.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1996**, *15*, 3998.

-
- ⁷⁷ Stephenson, T. A., Wilkinson, G., J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945-956.
- ⁷⁸ (a) Varshavsky, Y. S.; Cherkasova, T. G. *Zh. Neorg. Khim.* **1967**, *12*, 1709. (b) Cramer, R. *Inorg. Synth.* **1976**, *15*, 14.
- ⁷⁹ Houben-Weyl, Bd. E 14b, Teil1.
- ⁸⁰ Hecht, E. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2351.
- ⁸¹ Katritzky, A. R.; Suzuki, K.; He, H.-Y. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3109.
- ⁸² Mauthner, K.; Soldouzi, K. M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 4681.
- ⁸³ Alum, K. G.; Hancock, R. D.; Howell, I.V.; McKenzie, S.; Pitkethly, R. C.; Robinson, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *87*, 203.
- ^[84] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998. Gaussian 98, revision A.7 Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- ^[85] (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Miehlich B.; Savin A.; Stoll H.; Preuss H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200. (c) Lee C., Yang W.; Parr G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- ^[86] (a) Haeusermann, U., Dolg, M., Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 1211. (b) Kuechle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535. (c) Leininger, T., Nicklass, A., Stoll, H., Dolg, M.; Schwerdtfeger, P. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1052.
- ^[87] (a) McClean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639. (b) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650. (c) Wachters; A. H. *Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033. (d) Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377. (e) Raghavachari, K.; Trucks, G. W. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062. (f) Binning, R. C.; Curtiss, L. A. *J. Comput. Chem.* **1995**, *103*, 6104. (g) McGrath, M. P.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511.
- ^[88] Sheldrick G. M. SADABS: Program for Absorption Correction, University of Göttingen, Germany, 1996.
- ^[89] Sheldrick G. M. SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- ^[90] Sheldrick G. M. SHELXL97: Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.

Anhang

Tabelle 13: Kristallographische Daten von **6a** und **6b·(CH₃)₂CO**

	6a	6b·(CH₃)₂CO
Empirische Formel	C ₃₅ H ₃₀ F ₆ N ₂ P ₂ Ru	C ₄₂ H ₄₀ F ₆ FeN ₂ OP ₂ Ru
fw	755.62	921.62
cryst.size, mm	0.65 x 0.40 x 0.06	0.45 x 0.35 x 0.10
space group	P2 ₁ /c (No 14)	P-1 (No 2)
a, Å	13.476 (4)	11.0354 (13)
b, Å	13.640 (4)	14.1866 (16)
c, Å	18.345 (5)	14.4504 (16)
α, deg	90	74.574 (3)
β, deg	108.55 (1)	70.554 (3)
γ, deg	90	67.939 (3)
V, Å ³	3196.9 (16)	1951.2 (4)
Z	4	2
ρ _{calc.} , g cm ⁻³	1.570	1.569
T, K	183 (2)	173 (2)
μ, mm ⁻¹ (Mo Kα)	0.654	0.906
F(000)	1528	936
absorption corr.	multi scan	multi scan
transmiss. fact.	1.00/0.87	1.00/0.87
Min/max		
Θ _{max} , deg	30.06	29.99
index ranges	-18 ≤ h ≤ 18	-15 ≤ h ≤ 15
	-18 ≤ k ≤ 19	-19 ≤ k ≤ 19
	-25 ≤ l ≤ 25	-20 ≤ l ≤ 19
no. of rflns measd	44500	24939
no. of unique rflns	9237	10853
no. of rflns I > 2σ(I)	7640	9168
no. of params	438	515
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0347	0.0312
R ₁ (all data)	0.0464	0.0411
wR ₂ (all data)	0.0933	0.0818
Diff. Four. peaks min/max, eÅ ⁻³	1.062/-0.734	0.834/-0.627

Tabelle 14: Kristallographische Daten von 7a und 7b

	7a	7b
Empirische Formel	$C_{18}H_{15}F_6N_2OPRu$	$C_{22}H_{19}F_6FeN_2OPRu$
fw	521.36	629.28
cryst.size, mm	0.75 x 0.07 x 0.05	0.40 x 0.06 x 0.06
space group	P2 ₁ /n (No 14)	P2 ₁ /n (No 14)
a, Å	10.4847 (13)	10.820 (7)
b, Å	13.9656 (18)	13.369 (9)
c, Å	12.6978 (16)	30.38 (2)
α, deg	90	90
β, deg	90.338 (3)	93.17 (2)
γ, deg	90	90
V, Å ³	1859.2 (4)	4387 (5)
Z	4	8
ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.863	1.905
T, K	123 (2)	123 (2)
μ, mm ⁻¹ (Mo Kα)	1.000	1.493
F(000)	1032	2496
absorption corr.	multi scan	none
transmiss. fact.	0.84	
Min/max		
Θ _{max} , deg	30	25
index ranges	-14 ≤ h ≤ 14	-12 ≤ h ≤ 10
	-19 ≤ k ≤ 17	-15 ≤ k ≤ 15
	-14 ≤ l ≤ 17	-35 ≤ l ≤ 36
no. of rflns measd	12429	23139
no. of unique rflns	5172	7627
no. of rflns I > 2σ(I)	3956	4022
no. of params	262	367
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0277	0.0801
R ₁ (all data)	0.0467	0.1621
wR ₂ (all data)	0.0623	0.2189
Diff.Four.peaks	0.560/-0.419	1.856/-1.088
min/max, eÅ ³		

Tabelle 15: Kristallographische Daten von **9a**·(CH₃)₂CO und **11a**

	9a ·(CH ₃) ₂ CO	11a
Empirische Formel	C ₂₃ H ₃₀ F ₆ N ₂ OP ₂ Ru	C ₂₁ H ₂₀ BClN ₈ Ru
fw	627.50	531.78
cryst.size, mm	0.80 x 0.45 x 0.25	0.32 x 0.22 x 0.18
space group	P2 ₁ /n (No 14)	C2/c
a, Å	10.8413 (14)	27.137 (7)
b, Å	13.0004 (17)	11.152 (3)
c, Å	19.143 (2)	15.546 (4)
α, deg	90	90
β, deg	100.784 (3)	106.24 (1)
γ, deg	90	90
V, Å ³	2650.3 (6)	4516 (2)
Z	4	8
ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.573	1.564
T, K	183 (2)	297 (2)
μ, mm ⁻¹ (Mo Kα)	0.773	0.839
F(000)	1272	2144
absorption corr.	multi scan	multi scan
transmiss. fact.	1.00/0.86	1.00/0.70
Min/max		
Θ _{max} , deg	30	25
index ranges	-15 ≤ h ≤ 14	-32 ≤ h ≤ 32
	-17 ≤ k ≤ 18	-13 ≤ k ≤ 13
	-26 ≤ l ≤ 26	-18 ≤ l ≤ 18
no. of rflns measd	36886	22327
no. of unique rflns	7606	3937
no. of rflns I > 2σ(I)	6974	3140
no. of params	317	289
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0193	0.0325
R ₁ (all data)	0.0224	0.0483
wR ₂ (all data)	0.0483	0.0923
Diff.Four.peaks min/max, eÅ ⁻³	0.459/-0.406	0.917/-0.551

Tabelle 16: Kristallographische Daten von **12** und **16**

	12	16
Empirische Formel	$C_{20}H_{20}F_6N_3PRu$	$C_{31}H_{30}F_6N_2P_2Ru$
f_w	548.43	707.58
cryst.size, mm	0.64 x 0.20 x 0.12	0.2 x 0.4 x 0.7
space group	P2 ₁ /n (No 14)	P2 ₁ /n (No 14)
a, Å	10.167 (2)	13.469 (2)
b, Å	11.840 (2)	15.052 (3)
c, Å	18.149 (3)	14.808 (3)
α , deg	90	90
β , deg	96.803 (3)	100.60 (1)
γ , deg	90	90
V , Å ³	2169.3 (6)	2950.7 (9)
Z	4	4
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.679	1.593
T, K	183 (2)	297 (2)
μ , mm ⁻¹ (Mo K α)	0.859	0.703
F(000)	1096	1432
absorption corr.	multi san	multi scan
transmiss. fact.	1.00/0.88	1.00/0.88
Min/max		
Θ_{max} , deg	30.01	30
index ranges	-14 ≤ h ≤ 14	-18 ≤ h ≤ 18
	-16 ≤ k ≤ 16	-21 ≤ k ≤ 21
	-25 ≤ l ≤ 25	-20 ≤ l ≤ 20
no. of rflns measd	30388	40569
no. of unique rflns	6244	8421
no. of rflns $I > 2\sigma(I)$	5260	6841
no. of params	295	379
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0317	0.0451
R_1 (all data)	0.0408	0.0579
wR ₂ (all data)	0.0911	0.1335
Diff.Four.peaks min/max, eÅ ³	0.856/-0.850	1.511/-0.738

Tabelle 17: Kristallographische Daten von **22** und **23**

	22	23
Empirische Formel	$C_{12}H_{15}F_6N_2PRu$	$C_{13}H_{16}F_6NPRu$
f_w	433.30	432.31
cryst.size, mm	0.2 x 0.2 x 0.8	0.17 x 0.4 x 0.8
space group	$P2_1/n$ (No 14)	$P2_1$ (No 3)
a , Å	9.6543 (12)	7.0817 (12)
b , Å	12.5953 (16)	20.162 (4)
c , Å	12.3904 (16)	10.714 (19)
α , deg	90	90
β , deg	101.505 (2)	100.217 (3)
γ , deg	90	90
V , Å ³	1476.4 (3)	1506.1 (5)
Z	4	4
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.949	1.907
T, K	173 (2)	123 (2)
μ , mm ⁻¹ (Mo K α)	1.232	1.205
F(000)	856	856
absorption corr.	multi scan	multi scan
transmiss. fact.	0.80	1.00/076
Min/max		
Θ_{max} , deg	29.98	30.05
index ranges	$-13 \leq h \leq 13$	$-9 \leq h \leq 9$
	$-17 \leq k \leq 17$	$-28 \leq k \leq 28$
	$-17 \leq l \leq 17$	$-15 \leq l \leq 14$
no. of rflns measd	15003	22475
no. of unique rflns	4228	8516
no. of rflns $ I > 2\sigma(I)$	3725	
no. of params	216	399
R_1 ($ I > 2\sigma(I)$)	0.0248	0.0449
R_1 (all data)	0.0307	0.0581
wR ₂ (all data)	0.0632	0.1108
Diff.Four.peaks min/max, eÅ ⁻³	1.052/-0.481	0.739/-0.987

Tabelle 18: Kristallographische Daten von **24** und **28b·2O(C₂H₅)₂**

	24	28b·2O(C₂H₅)₂
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₀ F ₁₂ N ₄ P ₂ Ru ₂	C ₃₈ H ₅₆ B ₂ Cl ₂ N ₁₆ O ₂ Ru ₂
fw	808.48	1063.64
cryst.size, mm	0.72 x 0.36 x 0.24	0.50 x 0.30 x 0.25
space group	P-1 (No 2)	Pbca
a, Å	9.1661 (11)	15.674 (4)
b, Å	10.2238 (12)	16.711 (4)
c, Å	15.3541 (19)	17.955 (4)
α, deg	88.201 (3)	90
β, deg	84.110 (3)	90
γ, deg	64.720 (3)	90
V, Å ³	1294.1 (3)	4702.9 (19)
Z	2	4
ρ _{calc} , g cm ⁻³	2.075	1.502
T, K	123 (2)	183 (2)
μ, mm ⁻¹ (Mo Kα)	1.397	0.808
F(000)	788	2176
absorption corr.	multi scan	multi scan
transmiss. fact.	0.85	1.00/0.86
Min/max		
Θ _{max} , deg	30.02	30
index ranges	-9 ≤ h ≤ 12	-21 ≤ h ≤ 21
	-14 ≤ k ≤ 14	-23 ≤ k ≤ 23
	-21 ≤ l ≤ 18	-24 ≤ l ≤ 24
no. of rflns measd	9552	73636
no. of unique rflns	6450	6701
no. of rflns l > 2σ(l)	5931	4586
no. of params	370	291
R ₁ (l > 2σ(l))	0.0210	0.0372
R ₁ (all data)	0.0241	0.0701
wR ₂ (all data)	0.0521	0.1041
Diff.Four.peaks min/max, eÅ ⁻³	0.864/-0.596	1.262/-1.125

Tabelle 19: Kristallographische Daten von **26**·(CH₃)₂CO·H₂O und **27**

	26 ·(CH ₃) ₂ CO·H ₂ O	27
Empirische Formel	C ₂₁ H ₃₂ F ₁₂ N ₄ O ₄ P ₂ Ru ₂	C _{17,5} H ₁₅ F ₆ N ₄ O ₂ PRu
fw	896.59	559.38
cryst.size, mm	0.45 x 0.35 x 0.15	0.05 x 0.6 x 0.7
space group	P2 ₁ /c (No 14)	Ima2 (No 46)
a, Å	17.595 (3)	31.051 (8)
b, Å	10.740 (2)	9.588 (5)
c, Å	18.399 (3)	15.016 (8)
α, deg	90	90
β, deg	109.682 (3)	90
γ, deg	90	90
V, Å ³	3273.6 (8)	4471 (4)
Z	4	8
ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.819	1.662
T, K	297 (2)	297 (2)
μ, mm ⁻¹ (Mo Kα)	1.123	0.843
F(000)	1776	2216
absorption corr.	multi scan	multi scan
transmiss. fact.	1.00/0.91	1.00/0.83
Min/max		
Θ _{max} , deg	30	27
index ranges	-24 ≤ h ≤ 24	-39 ≤ h ≤ 39
	-15 ≤ k ≤ 15	-12 ≤ k ≤ 12
	-25 ≤ l ≤ 25	-19 ≤ l ≤ 19
no. of rflns measd	45821	19135
no. of unique rflns	9429	4918
no. of rflns l > 2σ(l)	7460	4236
no. of params	460	291
R ₁ (l > 2σ(l))	0.0351	0.0342
R ₁ (all data)	0.0510	0.0438
wR ₂ (all data)	0.0931	0.0974
Diff.Four.peaks min/max, eÅ ⁻³	0.644/-0.477	0.655/-0.516

Tabelle 20: Kristallographische Daten von **31c**·O(C₂H₅)₂ und **34**·CHCl₃

	31c ·O(C ₂ H ₅) ₂	34 ·CHCl ₃
Empirische Formel	C ₂₇ H ₃₈ BClN ₈ ORu	C ₄₂ H ₃₇ Cl ₅ N ₂ P ₂ Ru
fw	637.98	910.00
cryst.size, mm	0.60 x 0.40 x 0.30	0.30 x 0.20 x 0.15
space group	P-1 (No 2)	Pbca
a, Å	11.1834 (14)	11.215 (2)
b, Å	11.2476 (15)	22.841 (3)
c, Å	13.0811 (17)	31.409 (4)
α, deg	112.451 (2)	90
β, deg	95.864 (2)	90
γ, deg	101.221 (2)	90
V, Å ³	1463.1 (3)	8036 (2)
Z	2	8
ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.448	1.504
T, K	173 (2)	173 (2)
μ, mm ⁻¹ (Mo Kα)	0.663	0.836
F(000)	660	3696
absorption corr.	multi scan	multi scan
transmiss. fact.	1.00/0.92	0.88/0.79
Min/max		
Θ _{max} , deg	30	25.02
index ranges	-15 ≤ h ≤ 15	-13 ≤ h ≤ 13
	-15 ≤ k ≤ 15	-27 ≤ k ≤ 21
	-18 ≤ l ≤ 18	-37 ≤ l ≤ 28
no. of rflns measd	21100	35553
no. of unique rflns	8259	7073
no. of rflns I > 2σ(I)		4071
no. of params	353	412
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0272	0.0548
R ₁ (all data)	0.0294	0.1243
wR ₂ (all data)	0.0743	0.1375
Diff.Four.peaks min/max, eÅ ⁻³	1.143/-0.618	0.836/-0.724

Publikationen

Novel Ruthenium-Mediated Conversion of Aldimines and Aminals to Aminocarbene Complexes

Standfest-Hauser, C. M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 4891.

Formation of Ruthenium-Aminocarbene Complexes from Aldimines and Aminals

Standfest-Hauser, C. M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *10*, 1883.

Some Binding Modes of 2-Aminopyridine to Ruthenium(II) Fragments

Standfest-Hauser, C. M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, *11*, 2329.

Immobilization, Characterization and Preliminary Studies of Halfsandwich Ruthenium Complexes on Silica

Standfest-Hauser, C. M.; Lummerstorfer, T.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Hoffmann, H.; Puchberger, M. *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 1167.

Rhodium Phosphine Complexes Immobilized on Silica as Active Catalysts for 1-Hexene Hydroformylation and Arene Hydrogenation

Standfest-Hauser, C. M.; Lummerstorfer, T.; Schmid, R.; Hoffmann, H.; Kirchner, K.; Puchberger, M.; Trzeciak, A. M.; Mieczyńska, E.; Tylus, W.; Ziółkowski, J. *J. J. Mol. Cat. A* **2003**, in press.

ORGANOMETALLICS

Volume 21, Number 23, November 11, 2002

© Copyright 2002
American Chemical Society

Communications

Novel Ruthenium-Mediated Conversion of Aldimines and Aminals to Aminocarbene Complexes

Christina M. Standfest-Hauser,[†] Kurt Mereiter,[‡] Roland Schmid,[†] and Karl Kirchner^{*,†}

*Institute of Applied Synthetic Chemistry and Institute of Chemical Technologies and Analytics,
Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, A-1060 Vienna, Austria*

Received August 14, 2002

Summary: The reaction of $[RuCp(L)(CH_3CN)_2]PF_6$ ($L = CH_3CN, PMe_3$) with (E)-N-(phenylmethylene)-2-pyridinamine ($py-N=CHPh$) affords the cyclic aminocarbene complexes $[RuCp(L)(=CPhNH-py)]PF_6$, whereas with $L = PPh_3$, CO the reaction stops already at the stage of the imine complex $[RuCp(L)(\kappa^2N,N-py-N=CHPh)]PF_6$. This reaction arguably does not proceed via a direct 1,2-hydrogen shift but seems to involve hydrido iminoacyl intermediates as a result of C–H bond activation and deprotonation steps.

Heteroatom-stabilized carbene complexes play a central role in organometallic chemistry.¹ They have found widespread application as reactive intermediates in organic synthesis, initiating a wide range of C–C and C–heteroatom bond-forming reactions.² Moreover, heteroatom-stabilized carbenes, in particular N-heterocyclic ones, have been recognized as extraordinarily useful spectator ligands instead of or in addition to phosphine ligands.³ It is thus of great interest to find new synthetic routes to afford carbene complexes, especially if they are

available from simple organic precursors in a one-pot procedure. This has been achieved recently by converting amines,⁴ ethers,⁵ and activated olefins (see Scheme 1)⁶ into the respective carbene complexes.

All these reactions are thermodynamically favorable, primarily due to the presence of a strong π -donor group. In fact, for nonactivated olefins ($X = H$ in Scheme 1), the reaction is strongly endothermic and carbenes are often converted to the respective olefins; i.e., the reverse process takes place.⁷ The analogous conversion of aldimines to aminocarbene (Scheme 2), which is to the best of our knowledge not known, would be related to this reaction. We now report for the first time a facile rearrangement of aldimines and also aminals to yield cyclic aminocarbene complexes.

Accordingly, treatment of $[RuCp(CH_3CN)_3]PF_6$ (1) or $[RuCp(PMe_3)(CH_3CN)_2]PF_6$ (2a) with 1 equiv of (E)-N-(phenylmethylene)-2-pyridinamine ($py-N=CHPh$)⁸ af-

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: kkirch@mail.zserv.tuwien.ac.at.

[†] Institute of Applied Synthetic Chemistry.

[‡] Institute of Chemical Technologies and Analytics.

(1) (a) Schrock, R. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 2541.

(2) (a) Sierra, M. A. *Chem. Rev.* 2000, 100, 3591. (b) Zaragoza-Dörwald, F. *Metal Carbenes in Organic Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1999. (c) Aumann, R.; Nienaber, H. *Adv. Organomet. Chem.* 1997, 41, 163. (d) Harvey, D. F.; Sigman, D. M. *Chem. Rev.* 1996, 96, 271. (e) Hegedus, L. S. *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 299. (f) Wul, W. D. *Compr. Organomet. Chem.* 1995, 12, 470. (g) Dötz, K. H. In *Reactions of Coordinated Ligands*; Braterman, P. R., Ed.; Plenum: New York, 1986, Chapter 4, p 285.

(3) (a) Hermann, W. A. *Angew. Chem.* 2002, 114, 1342. (b) Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* 1999, 32, 913.

(4) Lee, D.-H.; Chen, J.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* 2001, 213.

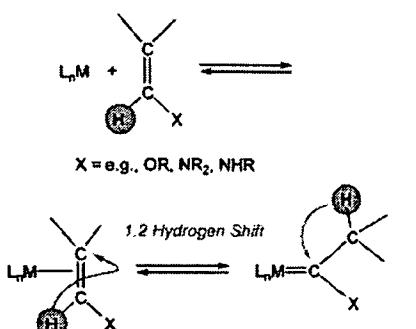
(5) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Trofimenko, S.; Carmona, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 2158.

(6) (a) Coalter, J. N.; Spivak, G. J.; Gerard, H.; Clot, E.; Davidson, E. R.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 9388. (b) Coalter, J. N.; Bollinger, J. C.; Huffman, J. C.; Zwanziger, U. W.; Caulton, K. G.; Davidson, E. R.; Gerard, H.; Clot, E.; Eisenstein, O. *New J. Chem.* 2000, 24, 9.

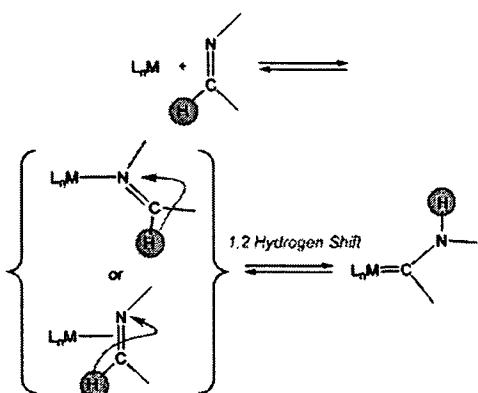
(7) Becker, E.; Rüba, E.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* 2001, 20, 3851 and references therein.

(8) For related reactions of this ligand see: (a) Jun, C.-H.; Moon, C. W.; Lee, D.-Y. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 2422. (b) Suggs, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 489.

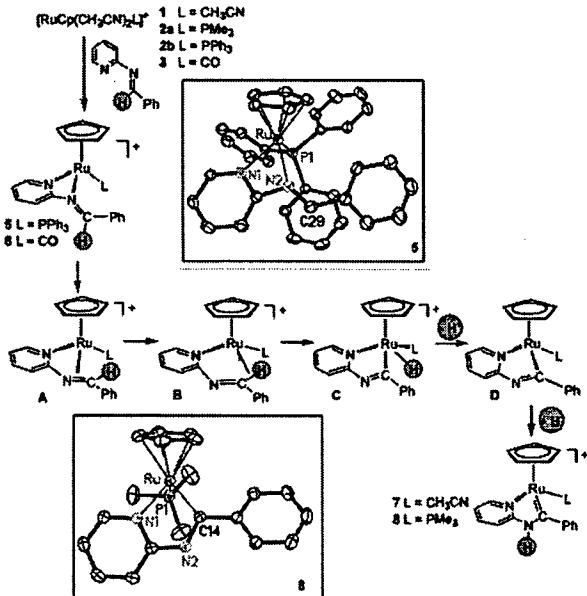
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



forged the aminocarbene complexes $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})-(=\text{CPhNH-py})]\text{PF}_6$ (7) and $[\text{RuCp}(\text{PMe}_3)(=\text{CPhNH-py})]\text{PF}_6$ (8) in high yields (Scheme 3). This process is not restricted to RuCp complexes; RuTp(COD)Cl (4) also readily reacts with py-N=CHPh at elevated temperatures to give the aminocarbene complex RuTp(=CPhNH-py)Cl (9). In addition to full spectroscopic and analytical characterizations of all the products, the solid-state

structure of 8 (in the form of 8·(CH₃)₂CO) has been determined by single-crystal X-ray diffraction (Scheme 3).

Characteristic ¹³C{¹H} NMR spectroscopic features of 7 and 8 comprise marked low-field resonances at 266.5 and 264.9 ppm, respectively, assignable to the carbene carbon atom of the =CPhNH-py moiety. Complex 8 adopts a typical three-legged piano-stool conformation. The Ru-C(14) bond distance is 1.959(1) Å, comparable to that in other heteroatom-stabilized ruthenium carbene complexes.

Interestingly, if $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (2b) and $[\text{RuCp}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (3) are reacted with py-N=CHPh, the reaction does not proceed to give an aminocarbene but affords the complexes $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{N},\text{N}-\text{py-N=CHPh})]\text{PF}_6$ (5) and $[\text{RuCp}(\text{CO})(\kappa^2\text{N},\text{N}-\text{py-N=CHPh})]\text{PF}_6$ (6), featuring a $\kappa^2\text{N},\text{N}$ -coordinated py-N=CHPh ligand (Scheme 3), even if kept at elevated temperature for 24 h. Complexes 5 and 6 have been fully characterized by NMR spectroscopy and elemental analyses. The structure of 5 has been confirmed also by X-ray crystallography.

The reaction mechanism shown in Scheme 3 represents our initial working hypothesis for providing the aminocarbene complexes, and the four key intermediates A–D are proposed. The formulations of these intermediates are also supported by preliminary DFT (B3LYP) calculations using py-N=CH₂ and HCN as model ligands (Figure 1).⁹ The overall reaction is exothermic by 8.0 kcal/mol. For the first step, the initially formed $\kappa^2\text{N},\text{N}$ -py-N=CHPh complex converts into A, where the imine moiety is side-on coordinated. Subsequently, C–H bond activation occurs via the intermediacy of B to give eventually the hydrido iminoacyl intermediate C.¹⁰ Such intermediates have been also suggested recently in the reaction of $[\text{RuHCl}(\text{P-i-Pr}_3)_2]_2$ with imines, eventually yielding, however, isonitriles rather than aminocarbene.¹¹ Moreover, the observation that neither 2b nor 3 undergoes a C–H activation/oxidative addition reaction may also support our proposal. While in the first case steric restrictions may account for the lack of reactivity, in the latter case the strongly π -accepting CO ligand may prevent an oxidative addition step. Although we have as yet no conclusive evidence for this pathway, we believe that C undergoes a facile deprotonation (e.g., assisted by adventitious water, counterion, or solvent) to give the strongly basic neutral iminoacyl complex D, which readily uptakes a proton to afford the final products. A

(9) All calculations were performed using the Gaussian98 software package: Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Compters, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.5; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.

(10) For hydrido acyl–hydroxycarbene rearrangements see: (a) Casey, C. P.; Czerwinski, C. J.; Fusie, K. A.; Hayashi, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 3971. (b) Steinborn, D.; Gerisch, M.; Bruhn, C.; Davies, J. A. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 680.

(11) Coalter, J. N.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *Organometallics* 2000, 19, 3569.

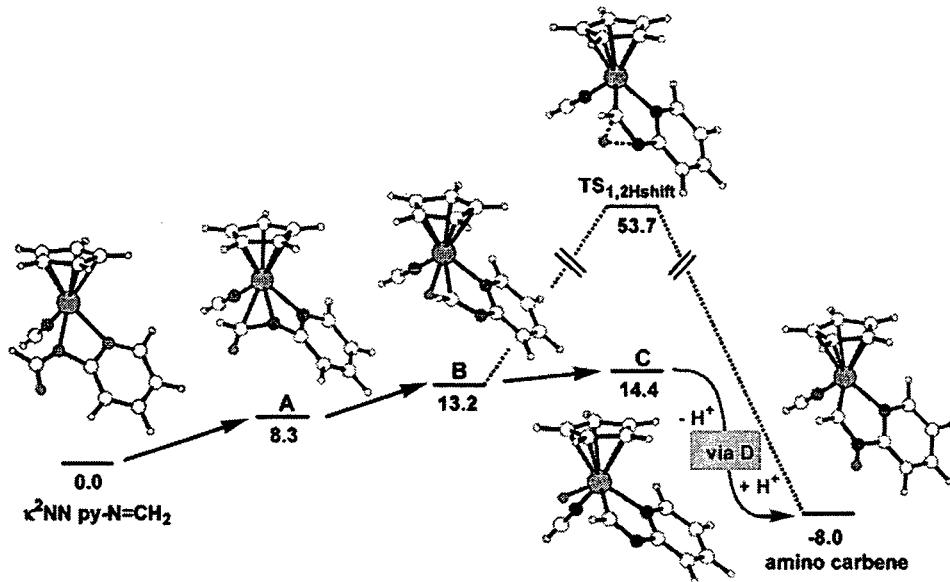
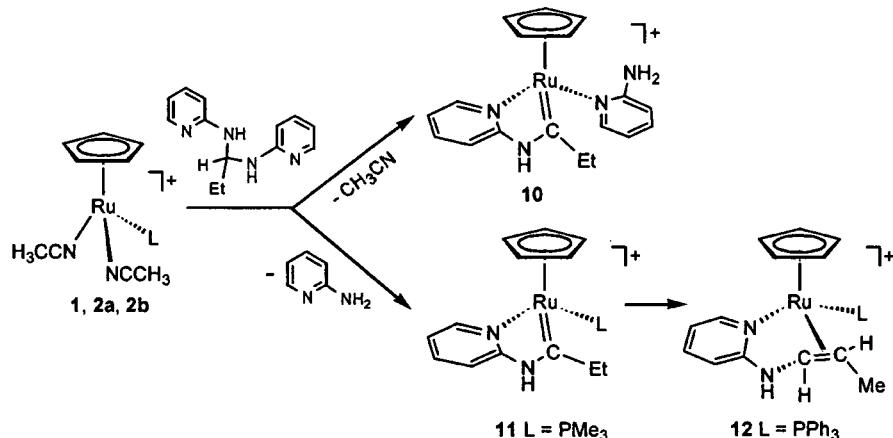


Figure 1. Optimized B3LYP geometries and relative energies (kcal/mol) for the conversion of $[\text{RuCp}(\kappa^2\text{N},\text{N}-\text{py}-\text{N}=\text{CH}_2)-\text{HCN}]^+$ to the aminocarbene $[\text{RuCp}(\text{HCN})(=\text{CHNH}-\text{py})]^+$ (Ru sdd; C, H, N (6-31g**).

Scheme 4



direct 1,2-hydrogen shift process converting **B** directly into aminocarbene complexes seems to be unlikely. In fact, DFT calculations suggest such a process to be as high as 53.7 kcal (Figure 1).

Finally, we have investigated whether aminals which are readily derived from aldimines and amines can be converted into aminocarbene complexes. Indeed, the reaction of **1** and **2a** with the aminal *N,N*-di-2-pyridinyl-1-propyl-diamine (py-NHCH₂Et)CHNH-py) affords the respective cyclic aminocarbene complexes $[\text{RuCp}(\text{py}-\text{NH}_2)(=\text{C}(\text{NH}-\text{py})\text{Et})\text{CHNH}-\text{py}]\text{PF}_6$ (**10**) and $[\text{RuCp}(\text{PMe}_3)(=\text{C}(\text{NH}-\text{py})\text{Et})\text{CHNH}-\text{py}]\text{PF}_6$ (**11**) in high yields (Scheme 4). With **2b** the reaction does not stop at the aminocarbene stage but proceeds further to give the olefin complex **12**. All these reactions involve both C–H and C–N activation steps. It is interesting to note, however, that **2b** does not react with py-N=CHPh to give an aminocarbene complex or a rearrangement product thereof, suggesting that in the case of aminals a different mechanism may be operative.

In summary, we have shown for the first time that the reaction of aldimines and amines with both RuCp and RuTp complexes furnishes a simple preparation for a class of carbene complexes that does not rely on the conventional routes to carbenes utilizing, for example, diazoalkanes. Our efforts are currently directed toward extending the scope of these reactions to other transition-metal complexes as well as other aldimines and aminals.

Acknowledgment. Financial support by the “Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung” (Project No. P14681-CHE) is gratefully acknowledged. Support from the EC through the COST D17 Action is also acknowledged.

Supporting Information Available: X-ray crystallographic data for **5** and **8**·(CH₃)₂CO and spectroscopic data for **4–12**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Formation of Ruthenium–Aminocarbene Complexes from Aldimines and Aminals

Christina M. Standfest-Hauser,^[a] Kurt Mereiter,^[b] Roland Schmid,^[a] and Karl Kirchner*^[a]

Keywords: Carbenes / Density functional calculations / N ligands / Ruthenium

Specific pyridine-based aldimines and aminals act as chelating ligands towards the RuCpL and RuTpL (Tp = hydrido trispyrazolylborate) fragments giving κ^2N,N' -coordinated cyclic imine complexes. Under particular conditions, as elucidated in this paper, these complexes rearrange into cyclic aminocarbene complexes. Thus, the reaction of $[\text{RuCp}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, PMe_3 , SbPh_3) with 1 equiv. of $\text{py}-\text{N}=\text{CHR}$ [$\text{R} = \text{Ph}$ (phenyl), Fc (ferrocenyl), Np (naphthyl)] affords the cyclic aminocarbene complexes $[\text{RuCp}(\text{L})(=\text{C}(\text{R})\text{NH}-\text{py})]\text{PF}_6$, whereas when $\text{L} = \text{PPh}_3$, PiPr_3 , and CO the reaction stops at the stage of the imine complex $[\text{RuCp}(\text{L})(\kappa^2N,N'-\text{py}-\text{N}=\text{CHR})]\text{PF}_6$. Analogously, $[\text{RuTp-}$

(COD)Cl] (COD = 1,5-cyclooctadiene) also reacts readily with the imines $\text{py}-\text{N}=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, pMeOC_6H_4 , Np) at elevated temperatures to yield the aminocarbene complexes $[\text{RuTp}(\text{C}(\text{R})\text{NH}-\text{py})\text{Cl}]$. This process may open a new synthetic route for obtaining carbene complexes. The mechanism of the imine–aminocarbene conversion was analyzed by DFT/B3LYP calculations. Accordingly, the operation of a direct 1,2 hydrogen shift can be ruled out; the reaction seems to involve hydrido iminoacyl intermediates resulting from C–H bond activation and deprotonation/protonation steps.

© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2003

Introduction

It is highly fascinating to witness the vast and diversified varieties of rearrangements within and between molecules ligated to a transition metal center. In a recent communication,^[1] we reported the conversion of an aldimine to an amino carbene (Scheme 1, top). This conversion is analogous to the rearrangement of a coordinated olefin to a carbene (Scheme 1, bottom).^[2] Both of these processes involve a formal 1,2 hydrogen shift whose intimate mechanism remains unknown. For the olefin–carbene conversion, the presence of a heteroatom X featuring a strong π -donor group is of crucial importance. In fact, if $\text{X} = \text{H}$, alkyl, or aryl, the reverse process is more favorable.^[3]

In a previous report,^[1] we reacted the complex $[\text{RuCp}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$, where $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, PMe_3 , PPh_3 , or CO , with *(E*)-*N*-(phenylmethylene)-2-pyridine amine ($\text{py}-\text{N}=\text{CPh}$). The outcome of the reaction varied with the nature of the co-ligand L . Whereas $[\text{RuCp}(\text{L})(=\text{C}$

$\text{Ph})\text{NH}-\text{py})]\text{PF}_6$ was obtained when CH_3CN and PMe_3 were employed, the reaction stops at the stage of the imine complex $[\text{RuCp}(\text{L})(\kappa^2N,N'-\text{py}-\text{N}=\text{CHR})]\text{PF}_6$ with $\text{L} = \text{PPh}_3$ and CO . Similarly, $[\text{RuTp}(\text{COD})\text{Cl}]$ (Tp = hydrido trispyrazolylborate, COD = 1,5-cyclooctadiene) reacts readily with $\text{py}-\text{N}=\text{CPh}$ at elevated temperatures to give the aminocarbene complex $[\text{RuTp}(\text{C}(\text{Ph})\text{NH}-\text{py})\text{Cl}]$.

Our goal was to extend the scope of the above reactions to better understand the reasons for the intriguing imine–aminocarbene conversion. Towards this goal, we have used other imines with the general structure $\text{py}-\text{N}=\text{CHR}$, *viz.* $\text{R} = \text{ferrocenyl}$ (Fc) and naphthyl (Np), and also $\text{py}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{CPh}$. Furthermore, we also used pyridine-based aminals which are known to be capable of forming amino carbenes by C–N and N–H bond cleavage and amine elimination.^[4,5] We have included also PiPr_3 and SbPh_3 as co-ligands to see whether the ligand size changes the reaction outcome. Finally, DFT/B3LYP calculations were performed to back up the mechanistic suggestions.

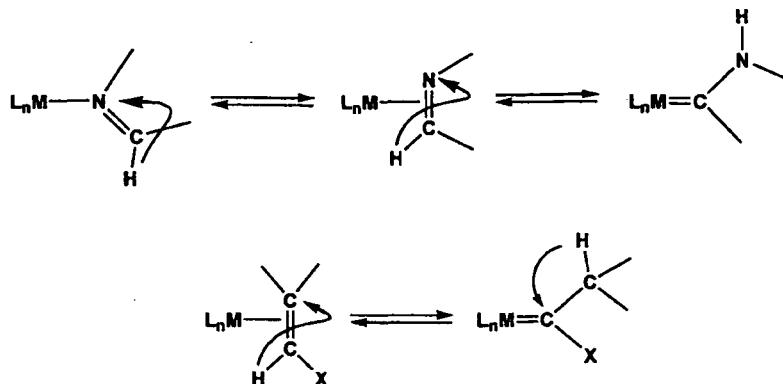
Results and Discussion

Synthesis and Characterization

Treatment of $[\text{RuCp}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ [$\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ (1), PMe_3 (2a)] with 1 equiv. of $\text{py}-\text{N}=\text{CHR}$ [$\text{R} = \text{Ph}$ (phenyl), Fc (ferrocenyl), Np (naphthyl)] afforded the aminocarbene

[a] Institute of Applied Synthetic Chemistry, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, 1060 Vienna, Austria
Fax: (internat.) + 43-1/58801-15499
E-mail: kkirch@mail.zserv.tuwien.ac.at

[b] Institute of Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, 1060 Vienna, Austria

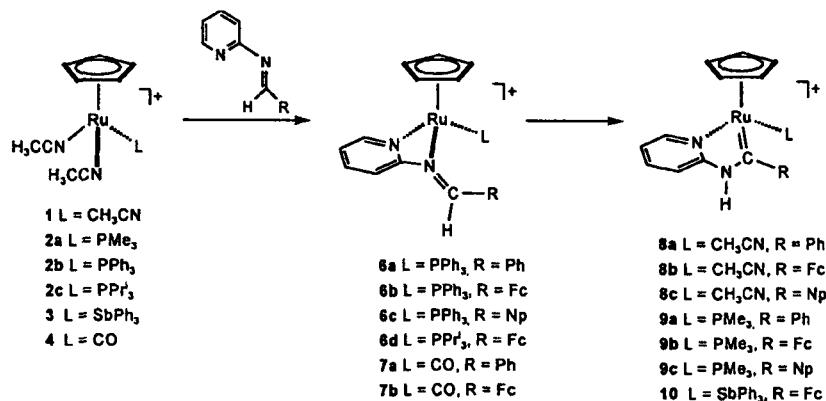


Scheme 1

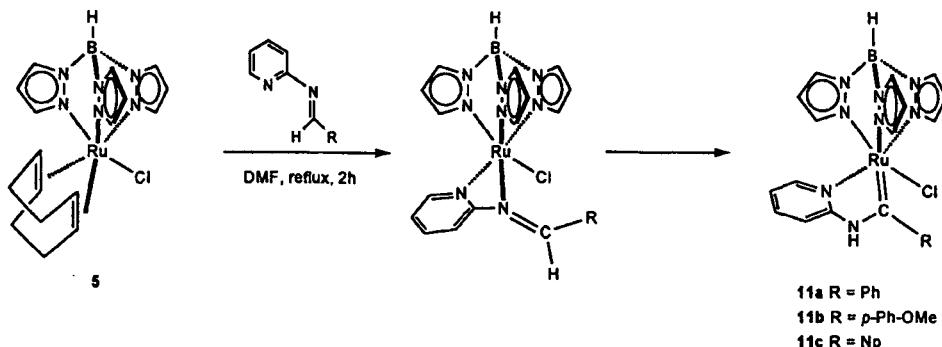
complexes $[\text{RuCp}(\text{L})\{=\text{C}(\text{R})\text{NH}-\text{py}\}]\text{PF}_6$ (**8a–c**, **9a–c**) in high yields (Scheme 2). A similar transformation between $[\text{RuCp}(\text{SbPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (**3**) and $\text{py}-\text{N}=\text{CHFc}$ leads to the aminocarbene complex $[\text{RuCp}(\text{SbPh}_3)\{=\text{C}(\text{Fc})\text{NH}-\text{py}\}]\text{PF}_6$ (**10**). Analogously, $[\text{RuTp}(\text{COD})\text{Cl}]$ (**5**) also readily reacts with the imines $\text{py}-\text{N}=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, p\text{MeOC}_6\text{H}_4, \text{Np}$) at elevated temperatures to yield the aminocarbene complexes $[\text{RuTp}\{=\text{C}(\text{R})\text{NH}-\text{py}\}\text{Cl}]$ (**11a–c**) (Scheme 3). The ferrocenyl-based imine $\text{py}-\text{N}=\text{CHFc}$ was not stable under the reaction conditions. We note that no carbene complexes were obtained from **1–3** by reaction with monodentate aldimines $\text{RN}=\text{CHR}'$ ($\text{R} = \text{Ph}, i\text{Pr}; \text{R}' = \text{Ph}, i\text{Pr}$).

All of the carbene complexes formed are air-stable, in both solution and in the solid state, with the exception of **8a–c**, and were characterized by ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy and elemental analysis. In the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **8–10**, the carbene moiety is identified by downfield signals in the range of $\delta = 263.2$ to 281.4 ppm. Other spectral changes accompanying the transformation to aminocarbene complexes include a characteristic broad resonance between $\delta = 11.8$ and 13.2 ppm assignable to the NH proton.

The solid-state structure of **11a** was determined by single-crystal X-ray diffraction. An ORTEP diagram is depicted in Figure 1 with some bond lengths reported in the caption.



Scheme 2



Scheme 3

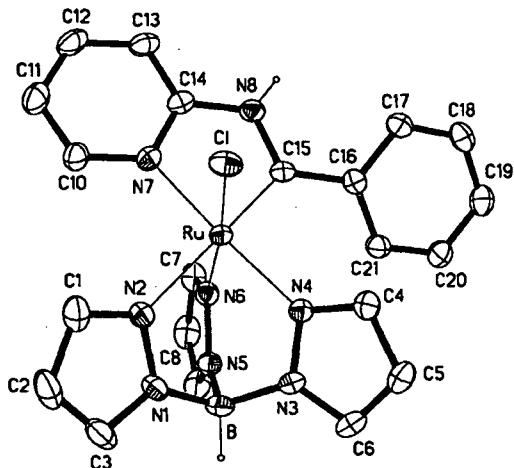


Figure 1. Structural view of **11a** showing 20% thermal ellipsoids (aromatic H atoms omitted); selected bond lengths (Å) and angles (°): Ru–N(2) 2.210(3), Ru–N(4) 2.074(3), Ru–N(6) 2.048(3), Ru–N(7) 2.046(3), Ru–Cl 2.414(1), Ru–C(15) 1.915(3), C(15)–Ru–N(7) 79.7(1), C(15)–Ru–N(6) 92.8(1), C(15)–Ru–N(4) 92.2(1), C(15)–Ru–N(2) 176.6(1), C(15)–Ru–Cl 94.1(1)

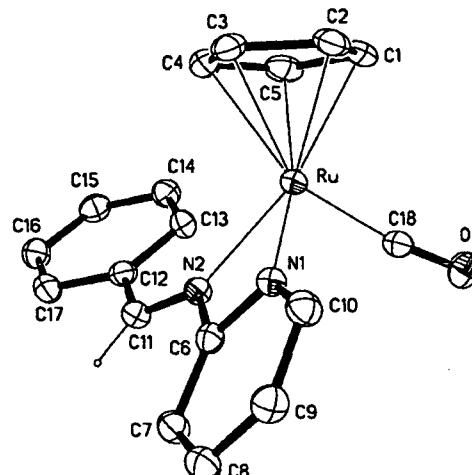


Figure 3. Structural view of **7a** showing 50% thermal ellipsoids (aromatic H atoms and PF_6^- ions omitted for clarity); selected bond lengths (Å) and angles (°): Ru–C(1–5)_{av} 2.201(2), Ru–C(18) 1.876(2), Ru–N(1) 2.125(2), Ru–N(2) 2.167(2), N(2)–C(11) 1.288(3), C(18)–O 1.144(2), N(1)–Ru–N(2) 62.8(1), Ru–C(18)–O 171.6(1)

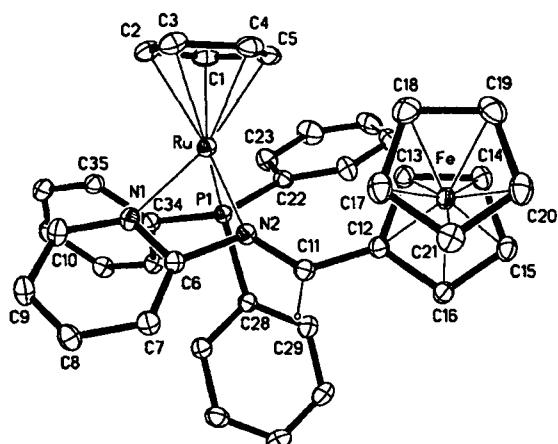


Figure 2. Structural view of **6b**– $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ showing 40% thermal ellipsoids [aromatic H atoms, PF_6^- and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ omitted for clarity]; selected bond lengths (Å) and angles (°): Ru–C(1–5)_{av} 2.186(2), Ru–P(1) 2.310(1), Ru–N(1) 2.104(1), Ru–N(2) 2.168(1), N(2)–C(11) 1.294(2), N(1)–Ru–N(2) 62.2(1)

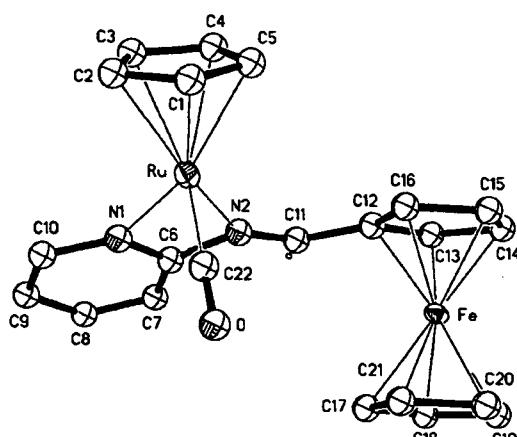


Figure 4. Structural view of **7b** showing 50% thermal ellipsoids (aromatic H atoms and PF_6^- ions omitted for clarity); selected bond lengths (Å) and angles (°): Ru–C(1–5)_{av} 2.174(11), Ru–C(22) 1.846 (10), Ru–N(1) 2.080(9), Ru–N(2) 2.133(8), N(2)–C(11) 1.267(11), C(22)–O 1.139(11), N(1)–Ru–N(2) 60.3(3), Ru–C(22)–O 176.1(11)

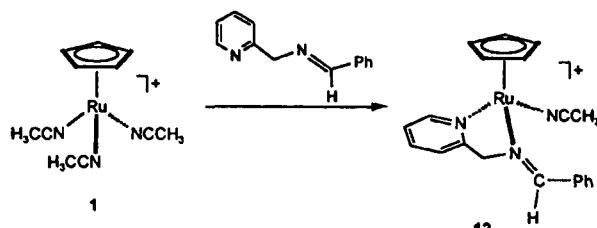
The coordination geometry is distorted octahedral with all angles at ruthenium between 79 and 98° and 172 and 176°. The two Ru–N(Tp) bond lengths cis to the carbene moiety are significantly shorter [Ru–N(4) = 2.074(3) Å, Ru–N(6) = 2.048(3) Å] than that trans to the carbene moiety [Ru–N(2) = 2.210(3) Å]. The Ru–N(py) and Ru–Cl bond lengths are 2.046(3) and 2.414(1) Å. The Ru–C(15) bond length is 1.915(3) Å, which is similar to that in other heteroatom-stabilized ruthenium carbene complexes (cf. 1.959(1) Å in **9a**^[11]). The C(15)–Ru–N(7) angle is 79.1(1)°.

If the ligand L in $[\text{RuCp}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ is relatively bulky, such as PPh_3 or $\text{P}(\text{Pr})_3$, or if it is a relatively strong π acceptor, as in the case of CO, the reaction with py–N=CHR does not result in the formation of aminocarbene

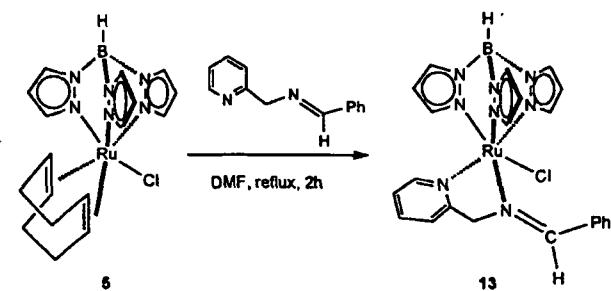
complexes. Instead, and in keeping with previous results,^[11] the complexes $[\text{RuCp}(\text{L})(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-py}-\text{N}=\text{CHR})]\text{PF}_6$ (**6a–d**, **7a,b**) are obtained according to Scheme 2. In view of the strained four-membered N–Ru–N–C ring system, it is noteworthy that no rearrangement to carbene complexes is observed, even at elevated temperature for 24 h. Complexes **6** and **7** were characterized by NMR spectroscopy and elemental analysis. In addition, the structures of **6b**, **7a**, and **7b** were determined by X-ray crystallography and are presented in Figure 2, Figure 3 and Figure 4. The overall structures are very similar and they can be described as three-legged piano stool conformations with the two N atoms of the imine ligand and the PPh_3 and CO ligands, respectively, as the legs. The N–Ru–N angles in **6b**, **7a**, and **7b** are

62.2(1), 62.8(1), and 60.3(3)°, respectively. The four-membered N–Ru–N–C ring system is essentially planar with torsion angles of 2.5(1), –2.1(1), and –1.4(5)°.

Notwithstanding these stable structures, the relief of the strain of the four-membered N–Ru–N–C ring might be a factor that favors the rearrangement of the κ^2 NN imine into the aminocarbene complex. In fact, the imine complex derived from py–CH₂–N=CHR, rather than py–N=CHR, that features a five-membered N–Ru–N–C–C ring instead of a four-membered one, does not convert into the aminocarbene, even if kept for long times at elevated temperatures. This lack of reactivity is the case for [RuCp(CH₃CN)(κ^2 N,N'-py–CH₂–N=CHPh)]PF₆ (12) and [RuTp(κ^2 N,N'-py–CH₂–N=CHPh)Cl] (13) that are obtained from **1** and **5**, respectively (Schemes 4 and 5). A structural view of **12** is given in Figure 5 with selected bond lengths reported in the caption. This complex can be described in terms of a three-legged piano stool conformation



Scheme 4



Scheme 5

with the two N atoms of the imine ligand and the N atom of the CH₃CN ligand as the legs. It is worth noting that the N–Ru–N angle [77.8(1)°] is considerably larger than those in **6b**, **7a**, and **7b**.

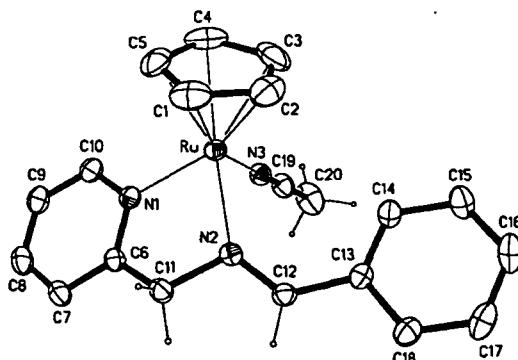
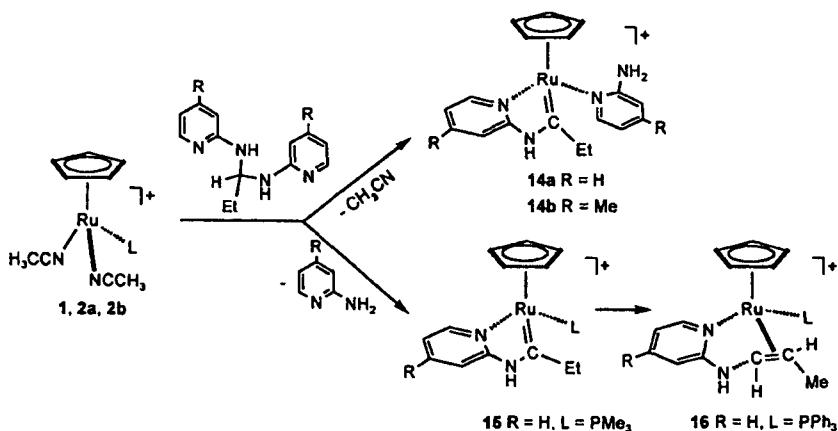


Figure 5. Structural view of **12** showing 50% thermal ellipsoids (aromatic H atoms and PF₆[–] ions omitted for clarity); selected bond lengths (Å) and angles (°): Ru–C(1–5)av 2.153(3), Ru–N(1) 2.104(1), Ru–N(2) 2.117(1), Ru–N(3) 2.077(1), N(1)–Ru–N(2) 77.8(1), Ru–N(3)–C(19) 178.9(3)

The generality of cyclic aminocarbene construction is further implied by the finding that amines also react with the RuCpL and RuTpL fragments to form the corresponding aminocarbene complexes. In these reactions, the amine at first obviously transforms back into the starting aldimines and amines. Thus, **1** and **2** react with *N,N'*-bis(2-pyridyl)-1,1-propanediamine [py–NHCH(Et)NH–py] and *N,N'*-bis(2-picoly)-1,1-propanediamine [pyMe–NHCH(Et)–NH–pyMe] to form [RuCp(py–NH₂)={:C(NH–py)Et}]-PF₆ (**14a**), [RuCp(pyMe–NH₂)={:C(NH–pyMe)Et}]-PF₆ (**14b**), and [RuCp(PMe₃)={:C(NH–py)Et}]-PF₆ (**15**) in high yields (Scheme 6). Interestingly, with **2b** the reaction does not stop at the aminocarbene stage, but proceeds further to give the olefin complex **16**. Such a mode of rearrangement is a common decomposition pathway of electron-deficient carbene complexes.^[3] A structural view of **16**, determined



Scheme 6

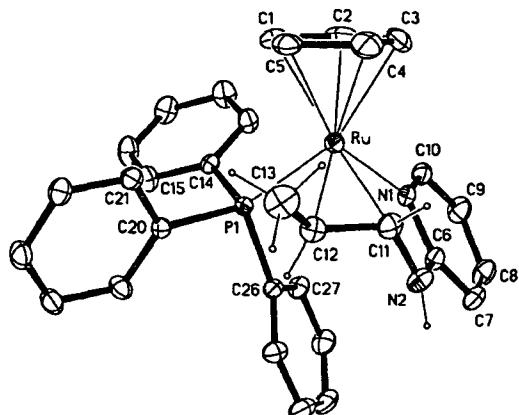
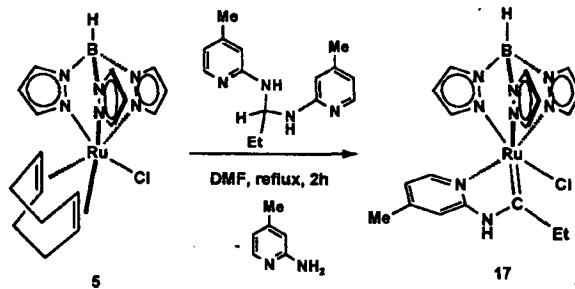


Figure 6. Structural view of 16 showing 20% thermal ellipsoids (aromatic H atoms and PF_6^- ions omitted for clarity); selected bond lengths (Å) and angles ($^\circ$): Ru–C(1–5)_{av} 2.224(4), Ru–P(1) 2.348(1), Ru–N(1) 2.122(1), Ru–C(11) 2.171(3), Ru–C(12) 1.272(3), C(11)–C(12) 1.383(5), N(1)–Ru–C(11) 76.1(1).



Scheme 7

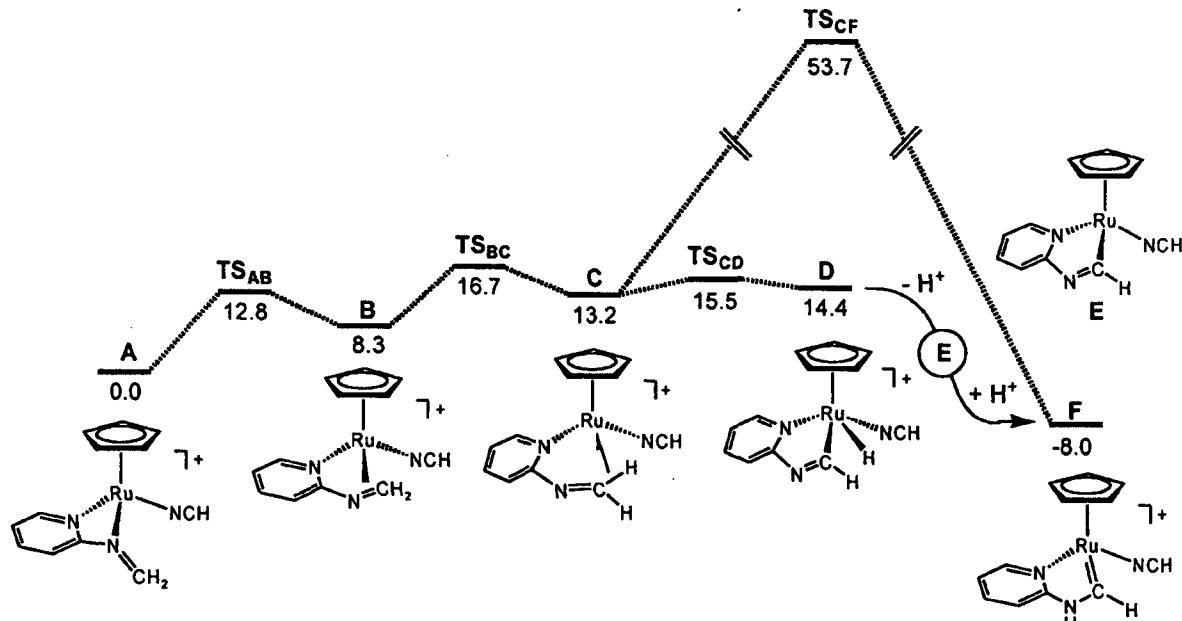
by X-ray crystallography, is shown in Figure 6 with selected bond lengths reported in the caption. Similarly, $[\text{RuTp}(\text{COD})\text{Cl}]$ (5) reacts with $\text{pyMe-NHCH}(\text{Et})\text{NH-}$

to give $[\text{RuTp}\{=\text{C}(\text{NH}-\text{pyMe})\text{Et}\}\text{Cl}]$ (17) as shown in Scheme 7. These reactions involve both C–H and C–N activation steps, which thereby release a 2-aminopyridine molecule. It may be pertinent to note that 2b does not react with $\text{py}-\text{N}=\text{CHPh}$ to form an aminocarbene complex or a rearrangement product thereof.

Mechanistic Aspects

In the absence of detectable intermediate products on the way from the $\kappa^2\text{NN}$ -imine to the aminocarbene complexes, we performed DFT (B3LYP) calculations using $\text{py}-\text{N}=\text{CH}_2$ and HCN as model ligands. Along these lines, several key intermediates can be proposed and these are depicted in Scheme 8 (energy in kcal/mol). The overall reaction is exothermic by 8.0 kcal/mol. The reliability of the computational method (details in the Exp. Sect.) is supported by the good agreement between the calculated geometries of A and F (Figure 7) with the X-ray structures for the related complexes (6a, 6b, 7a, 7b, and 9a).

At first, the imine moiety of the $\kappa^2\text{N,N}'\text{-py}-\text{N}=\text{CH}_2$ complex A becomes side-on coordinated (B). The endothermic nature of this step (8.3 kcal/mol) points to the preference for end-on coordination, although the activation barrier is relatively low (12.8 kcal/mol). Next, an agostic C–H bond is formed (C) that is energetically unfavorable by 4.9 kcal/mol. In proceeding from A to C, a rotation about the $-\text{N}=\text{CH}_2$ bond takes place that moves the substituent (hydrogen in the model system) from a syn position to an anti one, with respect to the metal center. Subsequent C–H bond activation leads eventually to the hydrido iminoacyl intermediate D.^[6–8] This process is slightly endothermic by 1.2 kcal/mol and has a small activation barrier (2.3 kcal/mol). Such types of intermediates have been suggested recently for the reaction of $[\text{RuHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$ also



Scheme 8

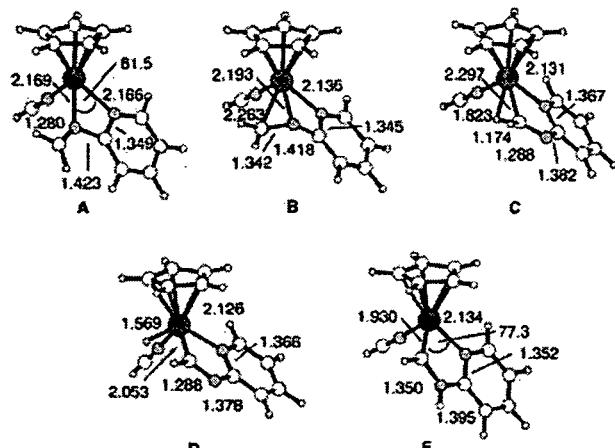


Figure 7. Optimized B3LYP geometries of the equilibrium structures A, B, C, D, and F (distances in Å and angles in deg)

with imines, in which case, however, isocyanides are formed and not aminocarbenes.^[9]

It appears that the step from **C** to **D** involving C–H activation/oxidative addition, is particularly crucial to the overall imine-to-aminocarbene transformation. The reactivity of the imine complex is arguably lessened in the case of sterically demanding co-ligands like PPh_3 in **2b** and PPr_3 in **2c**. Note that the cone angle^[10] increases in the order $\text{CH}_3\text{CN} < \text{PMe}_3 < \text{SbPh}_3 < \text{PPh}_3 < \text{PPr}_3$. Alternatively, the presence of a strongly π -accepting co-ligand, such as CO, in **4**, may prevent the oxidative addition step. The structures of the entities **A–F** as well as the corresponding transition states $\text{TS}_{\text{AB}}–\text{TS}_{\text{CF}}$ are shown in Figure 7 and Figure 8.

The mechanism that is least clear is that for the onward reaction from **D** to **F**. According to our DFT calculations, a direct 1,2 hydrogen shift has a barrier as high as 53.7 kcal/mol and, thus, it is safe to exclude it. Alternative possibilities include the intermediacy of a neutral imino acyl complex **E** or, more appealingly, deprotonation/protonation assisted by adventitious water, counterion, or solvent. We favor a hydrogen-transfer pathway based on the implication of water as depicted in Scheme 9. Such a process, though in need of verification, would be consistent with the proton-transfer catalysis of water molecules arranged in cyclic aggregates that have been suggested, for example, for the de-

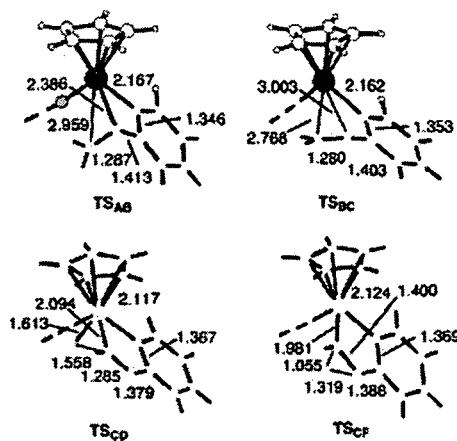


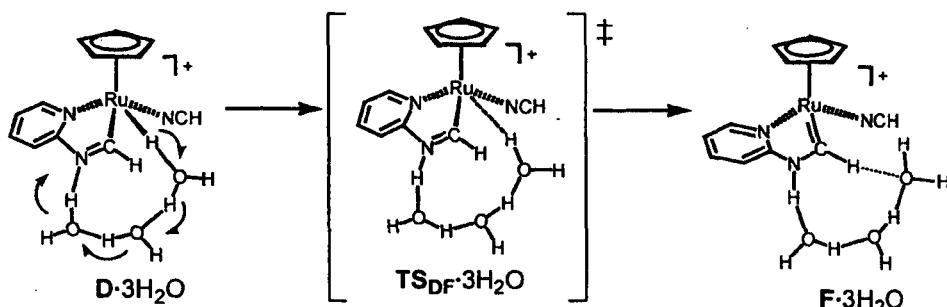
Figure 8. Optimized B3LYP geometries of the transition states TS_{AB} , TS_{BC} , TS_{CD} , and TS_{CF} (distances in Å)

hydration of carbonic acid^[11] or the hydration of sulfur tri-oxide^[12]

Conclusion

The factors that contribute to the present imine-to-aminocarbene rearrangement are summarized as follows. (i) The reaction is chelate assisted with the presence of the pyridine moiety being essential for the coordination of the imine to the metal center. (ii) In the four-membered $N\text{-Ru}\text{-N-C}$ ring, the chelated imine ligand is under steric strain. (iii) The five-membered ring system $N\text{-Ru}\text{-C-N-C}$, arising from the rearrangement, interacts with the planar pyridine ring and can be considered as a 10- π -electron metallacycle that benefits from aromatic stabilization. (iv) Heteroatom stabilization seems to be an important factor too. (v) The co-ligand L should not be too bulky and only a moderate π acceptor.

The reaction of pyridine-based aldimines and aminals with both RuCp and RuTp complexes could furnish alternative and simple preparation methods for special carbene complexes without the use, for example, of diazoalkanes.



Scheme 9

Experimental Section

General: All manipulations were performed under an inert atmosphere of argon by using Schlenk techniques. All chemicals were standard reagent grade and used without further purification. The solvents were purified according to standard procedures.^[13] The deuterated solvents were purchased from Aldrich and dried over 4-Å molecular sieves. [RuCp(CH₃CN)₃]PF₆ (**1**),^[14] [RuCp-(PM₃)(CH₃CN)₂]PF₆ (**2a**), [RuCp(PPh₃)(CH₃CN)₂]PF₆ (**2b**), and [RuCp(PiPr₃)(CH₃CN)₂]PF₆ (**2c**),^[15] [RuCp(SbPh₃)(CH₃CN)₂]PF₆ (**3**),^[16] [RuCp(CO)(CH₃CN)₂]PF₆ (**4**) and [RuTp(COD)Cl] (**5**),^[17] [RuCp(PPh₃)(κ²N,N'-py-N=CHPh)]PF₆ (**6a**), [RuCp(CO)-(κ²N,N'-py-N=CHPh)]PF₆ (**7a**), [RuCp(CH₃CN)(=C(Ph)NH-py)]PF₆ (**8a**), [RuCp(PM₃) (=C(Ph)NH-py)]PF₆ (**9a**), [RuTp-(=C(Ph)NH-py)Cl] (**11a**), [RuCp(py-NH₂) (=C(NH-py)Et)]PF₆ (**12a**), [RuCp(PM₃) (=C(NH-py)Et)]PF₆ (**13**), and [RuCp(PPh₃)(py-NH-η²-CH=CHMe)]PF₆ (**14**)^[11] were prepared according to literature procedures. ¹H, ¹³C{¹H}, and ³¹P{¹H} NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE-250 spectrometer and were referenced to SiMe₄ and H₃PO₄ (85%), respectively. ¹H and ¹³C{¹H} NMR signal assignments were confirmed by ¹H-COSY, 135-DEPT, and HMQC(¹H-¹³C) experiments.

[RuCp(PPh₃)(κ²N,N'-py-N=CHFc)]PF₆ (6b**):** (*E*)-*N*-(Ferrocenylmethylene)-2-pyridineamine (py-N=CHFc) (44 mg, 0.152 mmol) was added to a solution of **2b** (100 mg, 0.152 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL). After the mixture was stirred at room temperature for 9 h, the solvent was evaporated under vacuum and the resulting red solid was collected on a glass frit and washed twice with diethyl ether (10 mL). Yield: 105 mg (80%). C₃₉H₃₄F₆FeN₂P₂Ru (863.57): calcd. C 54.24, H 3.97; found C 54.29; H 4.04. ¹H NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 9.20 (s, 1 H, N=CHFc), 8.52 (d, *J*_{H,H} = 4.42 Hz, 1 H, py⁶), 7.77 (vt, *J*_{H,H} = 7.84 Hz, 1 H, py⁴), 7.55–7.15 (m, 17 H, PPh₃, py³, py⁵), 5.26–5.17 (m, 1 H, FeCp⁹), 5.06–4.99 (m, 1 H, FeCp⁸), 4.97–4.87 (m, 2 H, FeCp⁸), 4.69 (s, 5 H, RuCp), 4.26 (s, 5 H, FeCp) ppm. ¹³C{¹H} NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 169.7 (1C, py⁶), 164.5 (1C, py²), 151.9 (*J*_{C,P} = 1.4 Hz, 1C, N=CHFc), 138.1 (1C, py⁴), 133.7 (*J*_{C,P} = 40.6 Hz, 3C, Ph¹), 133.3 (*J*_{C,P} = 11.0 Hz, 6C, Ph^{2,6}), 130.1 (*J*_{C,P} = 2.2 Hz, 3C, Ph⁴), 128.5 (*J*_{C,P} = 9.9 Hz, 6C, Ph^{3,5}), 123.9 (1C, py³), 109.2 (1C, py⁵), 75.8 (1C, FeCp¹), 74.8 (1C, FeCp⁹), 74.7 (1C, FeCp⁸), 74.5 (5C, RuCp), 74.5 (1C, FeCp⁸), 71.9 (1C, FeCp⁸), 70.2 (5C, FeCp) ppm. ³¹P{¹H} NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 49.7 (PPh₃), -144.2 (¹J_{PF} = 719.5 Hz, PF₆) ppm.

[RuCp(PPh₃)(κ²N,N'-py-N=CHNp)]PF₆ (6c**):** An NMR tube was charged with **2b** (50 mg, 0.080 mmol) and *N*-(naphthylmethylene)-2-pyridine amine (py-N=CHNp) (23 mg, 0.080 mmol), and when they were dissolved in [D₆]acetone (0.5 mL), the color changed from yellow to dark red. After 12 h at room temperature NMR spectra were taken indicating quantitative formation of **6c**. ¹H NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 10.24 (s, 1 H, N=CHNp), 9.27 (d, *J*_{H,H} = 7.31 Hz, 1 H, py⁶), 8.64 (td, *J*_{H,H1} = 5.28, *J*_{H,H2} = 0.80 Hz, 1 H, py⁴), 8.15–7.99 (m, 1 H, py³), 7.90–7.80 (m, 1 H, py⁵), 7.78–7.58 (m, 7 H, Np), 7.47–7.16 (m, 15 H, PPh₃), 4.76 (d, *J*_{H,H} = 0.16 Hz, 5 H, RuCp) ppm. ¹³C{¹H} NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 162.9 (1C, py⁶), 164.0 (1C, py²), 152.1 (1C, N=CHNp), 138.4 (1C, py⁴), 136.9, 135.5, 134.0 (3C, Np), 133.3 (*J*_{C,P} = 41.5 Hz, 3C, Ph¹), 133.2 (*J*_{C,P} = 11.5 Hz, 6C, Ph^{2,6}), 132.3 (1C, Np), 130.2 (*J*_{C,P} = 2.2 Hz, 3C, Ph⁴), 129.3, 128.7 (2C, Np), 128.5 (*J*_{C,P} = 9.9 Hz, 6C, Ph^{3,5}), 128.0, 127.1, 125.6, 124.8 (4C, Np), 122.2 (1C, py³), 110.2 (1C, py⁵), 75.3 (*J*_{C,P} = 2.1 Hz, 5C, RuCp) ppm. ³¹P{¹H} NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 49.7 (PPh₃), -144.1 (¹J_{PF} = 719.5 Hz, PF₆) ppm.

[RuCp(PiPr₃)(κ²N,N'-py-N=CHFc)]PF₆ (6d**):** This compound was prepared analogously to **6b** by using **2c** (50 mg, 0.090 mmol) and py-N=CHFc (26 mg, 0.090 mmol) as the starting materials. Yield: 49 mg (71%). C₃₀H₄₀F₆FeN₂P₂Ru (761.52): calcd. C 47.32, H 5.29; found C 47.41, H 5.33. ¹H NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 9.64 (s, 1 H, N=CHFc), 8.64 (d, *J*_{H,H1} = 5.03 Hz, 1 H, py⁶), 7.96 (t, *J*_{H,H} = 7.99 Hz, 1 H, py⁴), 7.66 (d, *J*_{H,H} = 8.45 Hz, 1 H, py³), 7.41 (dd, *J*_{H,H1} = 7.54, *J*_{H,H2} = 5.25 Hz, 1 H, py⁵), 5.31–5.22 (m, 1 H, FeCp⁹), 5.09–5.01 (m, 1 H, FeCp⁸), 5.00–4.90 (m, 2 H, FeCp⁸), 4.72 (s, 5 H, RuCp), 4.45 (s, 5 H, FeCp), 2.26 (m, *J*_{PH} = 7.27 Hz, 3 H, CH), 1.14 (ddd, *J*_{H,H1} = 12.90, *J*_{H,H2} = 7.20, *J*_{H,H3} = 2.43 Hz, 18 H, CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 170.1 (1C, py⁶), 165.5 (1C, py²), 153.0 (1C, N=CHFc), 138.5 (1C, py⁴), 124.1 (1C, py³), 108.5 (1C, py⁵), 76.0 (1C, FeCp¹), 74.9 (1C, FeCp⁸), 74.6 (1C, FeCp⁹), 73.2 (1C, FeCp⁸), 72.9 (1C, FeCp⁹), 71.7 (*J*_{C,P} = 1.35 Hz, 5C, RuCp), 70.4 (5C, FeCp), 26.8 (*J*_{C,P} = 18.9 Hz, 3C, P[CH(CH₃)₂]₃), 19.5 (6C, P[CH(CH₃)₂]₃) ppm. ³¹P{¹H} NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 52.2 (PiPr₃), -144.1 (¹J_{PF} = 708.1 Hz, PF₆).

[RuCp(CO)(κ²N,N'-py-N=CHFc)]PF₆ (7b**):** This compound was prepared analogously to **6b** by using **4** (50 mg, 0.090 mmol) and py-N=CHFc (26 mg, 0.090 mmol) as the starting materials. Yield: 132 mg (89%). C₂₂H₁₉F₆FeN₂OPRu (629.29): calcd. C 41.99, H 3.04; found C 41.87; H 3.10. ¹H NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 9.67 (s, 1 H, N=CHFc), 8.53 (d, *J*_{H,H} = 5.18 Hz, 1 H, py⁶), 8.14 (dt, *J*_{H,H1} = 8.14, *J*_{H,H2} = 1.27 Hz, 1 H, py⁴), 7.80 (d, *J*_{H,H} = 8.38 Hz, 1 H, py³), 7.52 (dd, *J*_{H,H1} = 7.54, *J*_{H,H2} = 5.41 Hz, 1 H, py⁵), 5.38 (s, 5 H, RuCp), 5.14–4.92 (m, 4 H, FeCp⁹), 4.47 (s, 5 H, FeCp) ppm. ¹³C{¹H} NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 200.7 (1C, CO), 171.0 (1C, py⁶), 166.0 (1C, py²), 152.7 (1C, N=CHFc), 140.4 (1C, py⁴), 124.2 (1C, py³), 109.9 (1C, py⁵), 81.9 (1C, FeCp⁹), 81.1 (5C, RuCp), 76.4 (1C, FeCp⁹), 76.3 (1C, FeCp⁸), 75.7 (1C, FeCp⁹), 74.6 (1C, FeCp¹), 71.0 (5C, FeCp) ppm.

[RuCp(CH₃CN)(=C(Fc)NH-py)]PF₆ (8b**):** Compound py-N=CHFc (133 mg, 0.461 mmol) was added to a solution of **1** (200 mg, 0.461 mmol) in CH₂Cl₂ (7 mL). After the mixture was stirred at room temperature for 24 h, the solvent was evaporated under vacuum and the resulting purple solid was collected on a glass frit and washed twice with diethyl ether (10 mL). Yield: 152 mg (85%). C₂₃H₂₂F₆FeN₃PRu (642.33): calcd. C 43.01, H 3.45; found C 43.11; H 3.47. ¹H NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 11.90 (br. s, 1 H, NH), 9.10 (d, *J*_{H,H} = 5.63 Hz, 1 H, py⁶), 7.95 (ddd, *J*_{H,H1} = 8.45, *J*_{H,H2} = 7.23, *J*_{H,H3} = 1.37 Hz, 1 H, py⁴), 7.72 (dd, *J*_{H,H1} = 8.38, *J*_{H,H2} = 0.83 Hz, 1 H, py³), 7.22 (ddd, *J*_{H,H1} = 7.23, *J*_{H,H2} = 5.86, *J*_{H,H3} = 1.29 Hz, 1 H, py⁵), 5.28–5.18 (m, 1 H, FeCp⁹), 5.16–5.10 (m, 1 H, FeCp⁸), 4.86 (s, 5 H, RuCp), 4.84–4.78 (m, 2 H, FeCp⁸), 4.30 (s, 5 H, FeCp), 2.34 (s, 3 H, CH₃CN) ppm. ¹³C{¹H} NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 264.6 (1C, Ru=C), 159.0 (1C, py²), 155.8 (1C, py⁶), 138.7 (1C, py⁴), 127.2 (1C, CH₃CN), 119.7 (1C, py³), 112.3 (1C, py⁵), 87.9 (1C, FeCp¹), 80.7 (5C, RuCp), 75.1 (1C, FeCp⁹), 74.2 (1C, FeCp⁸), 73.8 (1C, FeCp⁹), 70.3 (5C, FeCp), 68.2 (1C, FeCp⁸), 3.1 (1C, CH₃CN) ppm.

[RuCp(CH₃CN)(=C(Np)NH-py)]PF₆ (8c**):** This compound was prepared analogously to **8b** by using **1** (100 mg, 0.230 mmol) and py-N=CHNp (64 mg, 0.276 mmol) as the starting materials. Yield: 111 mg (83%). C₂₃H₂₀F₆FeN₃PRu (584.47): calcd. C 47.27, H 3.45; found C 47.33; H 3.40. ¹H NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 12.86 (s, 1 H, NH), 9.21 (ddd, *J*_{H,H1} = 5.73, *J*_{H,H2} = 1.54, *J*_{H,H3} = 0.75 Hz, 1 H, py⁶), 8.14–7.99 (m, 4 H, Np, py⁴), 7.94–7.85 (m, 1 H, Np), 7.78–7.69 (m, 2 H, Np), 7.67 (d, *J*_{H,H} = 8.06 Hz, 1 H, py³), 7.63–7.53 (m, 1 H, Np), 7.41 (ddd, *J*_{H,H1} = 7.31, *J*_{H,H2} = 5.80, *J*_{H,H3} = 1.38 Hz, 1 H, py⁵), 4.74 (s, 5 H, RuCp), 2.47 (s, 3 H,

CH_3CN) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 269.5 (1C, $\text{Ru}=\text{C}$), 158.4 (1C, py^2), 155.7 (1C, py^6), 138.9 (1C, py^4), 136.9, 135.1, 133.7, 129.8, 128.9, 128.6, 128.4, 126.5, 125.3, 125.1 (10C, Np), 124.6 (1C, CH_3CN), 120.5 (1C, py^3), 113.2 (1C, py^5), 82.1 (5C, RuCp), 2.9 (1C, CH_3CN) ppm.

[RuCp(PMe₃)={C(Fc)NH-py}]PF₆ (9b): This compound was prepared analogously to **8b** by using **2a** (50 mg, 0.107 mmol) and $\text{py}-\text{N}=\text{CHFc}$ (31 mg, 0.107 mmol) as the starting materials. Yield: 68 mg (94%). $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (677.36): calcd. C 42.56, H 4.17; found C 42.61; H 4.19. ^1H NMR ($[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 11.89 (br. s, 1 H, NH), 8.97 (dd, $J_{\text{H},\text{H}1}$ = 5.94, $J_{\text{H},\text{H}2}$ = 0.69 Hz, 1 H, py^6), 7.88 (m, 1 H, py^4), 7.76 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 8.07 Hz, 1 H, py^3), 7.12 (ddd, $J_{\text{H},\text{H}1}$ = 7.16, $J_{\text{H},\text{H}2}$ = 5.79, $J_{\text{H},\text{H}3}$ = 1.37 Hz, 1 H, py^5), 5.20 (d, J_{PH} = 0.30 Hz, 5 H, RuCp), 5.15–5.05 (m, 1 H, FeCp^s), 4.94–4.87 (m, 1 H, FeCp^s), 4.83–4.74 (m, 2 H, FeCp^s), 4.33 (s, 5 H, FeCp), 1.09 (d, J_{PH} = 9.90 Hz, 9 H, PMe_3) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 263.2 ($J_{\text{C},\text{P}}$ = 12.1 Hz, 1C, $\text{Ru}=\text{C}$), 157.9 (1C, py^6), 155.7 ($J_{\text{C},\text{P}}$ = 1.9 Hz, 1C, py^2), 137.5 (1C, py^4), 119.2 (1C, py^3), 113.0 (1C, py^5), 88.0 (1C, FeCp^s), 83.0 (5C, RuCp), 76.8 (1C, FeCp^s), 73.7 (1C, FeCp^s), 73.0 (1C, FeCp^s), 70.6 (5C, FeCp), 66.9 (1C, FeCp^s), 17.5 ($J_{\text{C},\text{P}}$ = 31.8 Hz, 3C, PMe_3) ppm. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 6.2 (PMe_3), -144.2 ($^1\text{J}_{\text{PF}}$ = 708.4 Hz, PF_6) ppm.

[RuCp(PMe₃)={C(Np)NH-py}]PF₆ (9c): This compound was prepared analogously to **8b** by using **2a** (50 mg, 0.107 mmol) and $\text{py}-\text{N}=\text{CHNp}$ (25 mg, 0.107 mmol) as the starting materials. Yield: 59 mg (91%). $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (610.42): calcd. C 47.22, H 2.81; found C 47.17; H 2.78. ^1H NMR ($[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 12.66 (br. s, 1 H, NH), 9.08 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 5.79 Hz, 1 H, py^6), 8.20–7.47 (m, 9 H, Np, py^4 , py^3), 7.32 (ddd, $J_{\text{H},\text{H}1}$ = 7.23, $J_{\text{H},\text{H}2}$ = 5.86, $J_{\text{H},\text{H}3}$ = 1.37 Hz, 1 H, py^5), 4.94 (d, J_{PH} = 0.30 Hz, 5 H, RuCp), 1.34 (d, J_{PH} = 9.90 Hz, 9 H, PMe_3) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 268.8 ($J_{\text{C},\text{P}}$ = 9.7 Hz, 1C, $\text{Ru}=\text{C}$), 157.6 (1C, py^2), 155.8 (1C, py^6), 147.4 (1C, Np), 137.8 (1C, py^4), 133.7 (1C, Np), 129.4 (1C, Np), 128.5 (2C, Np), 126.9 (1C, Np), 126.7 (1C, Np^q), 126.5 (1C, Np), 125.3 (2C, Np), 119.9 (1C, py^3), 113.6 (1C, py^5), 84.1 (5C, RuCp), 17.5 ($J_{\text{C},\text{P}}$ = 32.3 Hz, 3C, PMe_3) ppm. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 5.4 (PMe_3), -144.2 ($^1\text{J}_{\text{PF}}$ = 719.5 Hz, PF_6) ppm.

[RuCp(SbPh₃)={C(Fc)NH-py}]PF₆ (10): This compound was prepared analogously to **6b** by using **3** (80 mg, 0.107 mmol) and $\text{py}-\text{N}=\text{CHFc}$ (31 mg, 0.107 mmol) as the starting materials. Yield: 89 mg (87%). $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{PSbRu}$ (954.35): calcd. C 49.08, H 3.59; found C, 49.12, H 3.62. ^1H NMR ($[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 11.76 (br. s, 1 H, NH), 9.19 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 5.18 Hz, 1 H, py^6), 7.67 (dt, $J_{\text{H},\text{H}1}$ = 7.73, $J_{\text{H},\text{H}2}$ = 0.91 Hz, 1 H, py^4), 7.53–7.12 (m, 16 H, SbPh_3 , py^3), 6.98 (ddd, $J_{\text{H},\text{H}1}$ = 6.62, $J_{\text{H},\text{H}2}$ = 6.24, $J_{\text{H},\text{H}3}$ = 0.46 Hz, 1 H, py^5), 5.36 (s, 5 H, RuCp), 5.07–4.94 (m, 2 H, FeCp^s), 4.86–4.73 (m, 2 H, FeCp^s), 4.27 (s, 5 H, FeCp) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 263.4 (1C, $\text{Ru}=\text{C}$), 157.4 (1C, py^2), 155.9 (1C, py^6), 135.2 (1C, py^4), 134.9 (6C, $\text{Ph}_3^{2,6}$), 132.2 (3C, Ph_3^{1}), 130.2 (3C, Ph_3^{4}), 129.3 (6C, $\text{Ph}_3^{3,5}$), 118.6 (1C, py^3), 113.0 (1C, py^5), 87.6 (1C, FeCp^s), 79.3 (5C, RuCp), 76.5 (1C, FeCp^s), 74.3 (1C, FeCp^s), 73.7 (1C, FeCp^s), 70.2 (5C, FeCp), 67.1 (1C, FeCp^s) ppm.

[RuTp={C(C₆H₄OMe)NH-py}]Cl (11b): A solution of **5** (100 mg, 0.218 mmol) and *N*-(*p*-methoxyphenylmethylene)-2-pyridineamine ($\text{py}-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe}$) (92.5 mg, 0.436 mmol) in DMF (4 mL) was heated under reflux for 2.5 h. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the brown product was washed with pentane (2 × 5 mL), and dried under vacuum. Yield: 94.4 mg (77%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BN}_8\text{ClORu}$ (561.81): calcd. C 47.04, H 3.95; found C, 47.11, H 3.89. ^1H NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO, 20 °C): δ = 13.17 (s, 1 H, NH), 8.33 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 5.5 Hz, 1 H, py^6), 8.11 (br. s, 1 H, Tp), 8.05 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 2.2 Hz, 1 H, Tp), 7.89 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 2.4 Hz, 1 H, Tp), 7.85 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 2.2 Hz, 1 H, Tp), 7.83–7.68 (m, 2 H, $\text{py}^{3,4}$), 7.16 (t, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 6.3 Hz, 1 H, py^5), 6.77 (s, 4 H, Ph), 6.64 (br. s, 1 H, Tp), 6.50 (vt, 1 H, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 1.8 Hz, Tp), 6.00 (vt, 1 H, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 2.0 Hz, Tp), 5.94 (vt, 1 H, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 2.1 Hz, Tp), 5.88 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 1.6 Hz, 1 H, Tp), 3.71 (s, 3 H, OCH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO, 20 °C): δ = 276.9 (1C, $\text{Ru}=\text{C}$), 161.1 (1C, py^2), 160.7 (1C, Ph^4), 151.2 (1C, py^6), 149.6 (1C, Ph^1), 146.2 (1C, Tp), 143.0 (1C, Tp), 142.4 (1C, Tp), 137.2 (1C, Tp), 137.1 (1C, py^4), 135.8 (1C, Tp), 135.5 (1C, Tp), 128.0 (2C, $\text{Ph}^{3,5}$), 115.3 (1C, py^5), 113.8 (1C, $\text{Ph}^{2,6}$), 112.3 (1C, py^3), 106.8 (2C, Tp), 105.9 (1C, Tp), 56.1 (1C, OCH_3) ppm.

[RuTp={C(Np)NH-py}]Cl (11c): This compound was prepared analogously to **11b** by using **5** (100 mg, 0.218 mmol) and $\text{py}-\text{N}=\text{CHNp}$ (61 mg, 0.262 mmol) as the starting materials. Yield: 87.9 mg (69%). $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{BN}_8\text{ClRu}$ (581.84): calcd. C 51.61, H 3.81; found C 51.57, H 3.78. ^1H NMR (CDCl_3 , 20 °C): δ = 12.30 (s, 1 H, NH), 8.85–5.66 (m, 21 H, py^{2-6} , Np, Tp) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 20 °C): δ = 281.4 (1C, $\text{Ru}=\text{C}$), 159.7 (1C, py^2), 151.0 (1C, py^6), 142.2 (1C, Tp), 141.1 (1C, Tp), 136.9 (1C, py^4), 136.2 (1C, Tp), 135.7 (1C, Tp), 135.4 (1C, Tp), 134.6 (1C, Tp), 129.1–124.8 (m, 10C, Np), 118.7 (1C, py^5), 105.9 (3C, Tp) ppm.

[RuCp(CH₃CN)(κ²N,N'-py-CH₂-N=CHPh)]PF₆ (12): This compound was prepared analogously to **6b** by using **1** (100 mg, 0.230 mmol) and *N*-(phenylmethylene)-2-picolyamine ($\text{py}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{CHPh}$) (50 mg, 0.253 mmol) as the starting materials. Yield: 90 mg (74%). $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_3\text{PRu}$ (548.44): calcd. C 43.80, H 3.68; found C 43.85, H 3.71. ^1H NMR ($[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 9.19 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 5.05 Hz, 1 H, py^6), 9.11 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 1.26 Hz, 1 H, N=CHPh), 8.50–8.48 (m, 2 H, py^4 , Ph), 7.98 (dt, $J_{\text{H},\text{H}1}$ = 7.78, $J_{\text{H},\text{H}2}$ = 1.53 Hz, 1 H, py^3), 7.68–7.56 (m, 4 H, Ph), 7.44 (vt, 1 H, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 5.56 Hz, py^5), 5.62 (d, 1 H, $J_{\text{H},\text{H}1}$ = 17.69 Hz, CH_2), 5.43 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 17.69 Hz, 1 H, CH_2), 4.28 (s, 5 H, Cp), 2.19 (s, 3 H, CH_3CN) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ acetone, 20 °C): δ = 173.0 (1C, py^6), 160.5 (1C, py^2), 155.2 (1C, N=CHPh), 137.7 (1C, py^4), 134.3 (1C, Ph¹), 132.5 (1C, Ph^4), 130.2 (2C, $\text{Ph}^{2,6}$), 128.8 (2C, $\text{Ph}^{3,5}$), 125.9 (1C, CH_3CN), 124.3 (1C, py^3), 120.6 (1C, py^5), 74.6 (1C, CH_2), 70.5 (5C, Cp), 2.7 (1C, CH_3CN) ppm.

[RuTp(κ²N,N'-py-CH₂-N=CHPh)Cl] (13): This compound was prepared analogously to **11b** by using **5** (100 mg, 0.218 mmol) and $\text{py}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{CHPh}$ (47 mg, 0.240 mmol) as the starting materials. Yield: 87.9 mg (64%). $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BN}_8\text{ClRu}$ (545.81): calcd. C 48.41, H 4.06; found C 48.49, H 4.13. ^1H NMR (CDCl_3 , 20 °C): δ = 9.05 (s, 1 H, N=CH), 8.12 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 5.8 Hz, 1 H, py^6), 7.89 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 2.4 Hz, 1 H, Tp), 7.83 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 1.9 Hz, 1 H, Tp), 7.73 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 2.2 Hz, 1 H, Tp), 7.61 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 1.4 Hz, 1 H, Tp), 7.57 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 2.2 Hz, 1 H, Tp), 7.4–7.37 (m, 3 H, Ph), 7.33 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 2.1 Hz, 1 H, Tp), 7.23–7.13 (m, 2 H, Ph), 7.02 (t, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 7.6 Hz, 1 H, py^4), 6.74 (t, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 7.5 Hz, 1 H, py^5), 6.61 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 14.9 Hz, 1 H, CH_2), 6.44 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 7.9 Hz, 1 H, py^3), 6.26 (vt, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 2.1 Hz, 1 H, Tp), 6.03 (vt, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 2.1 Hz, 1 H, Tp), 5.67 (vt, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 2.0 Hz, 1 H, Tp), 5.23 (d, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 16.0 Hz, 1 H, CH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 20 °C): δ = 171.4 (1C, N=CHPh), 162.4 (1C, py^2), 153.6 (1C, py^6), 145.1 (1C, Tp), 144.3 (1C, Tp), 141.7 (1C, Tp), 136.6 (1C, Tp), 135.4 (1C, Tp), 134.9 (1C, Tp), 134.4 (1C, py^4), 133.7 (1C, Ph¹), 130.0 (1C, Ph^4), 128.2 (2C, $\text{Ph}^{2,6}$), 128.0 (2C, $\text{Ph}^{3,5}$), 123.2 (1C, py^5), 119.2 (1C, py^3), 106.8 (1C, Tp), 106.6 (1C, Tp), 106.2 (1C, Tp), 75.2 (1C, CH_2) ppm.

[RuCp(pyMe-NH₂)={C(NH-pyMe)Et}]PF₆ (14b): A solution of **1** (100 mg, 0.230 mmol) and *N,N'*-bis(2-picoly)-1,1-propanediamine

Table 1. Details for the crystal structure determinations of complexes **6b**·(CH₃)₂CO, **7a**, **7b**, **11a**, **12**, and **16**

	6b ·(CH ₃) ₂ CO	7a	7b	11a	12	16
Empirical formula	C ₄₂ H ₄₀ F ₆ FeN ₂ OP ₂ Ru	C ₁₈ H ₁₅ F ₆ N ₂ OPRu	C ₂₂ H ₁₉ F ₆ FeN ₂ OPRu	C ₂₁ H ₂₀ BClN ₈ Ru	C ₂₀ H ₂₀ F ₆ N ₃ PRu	C ₃₁ H ₃₀ F ₆ N ₂ P ₂ Ru
Formula mass	921.62	521.36	629.28	531.78	548.43	707.58
Crystal size, mm	0.45 × 0.35 × 0.10	0.75 × 0.07 × 0.05	0.40 × 0.06 × 0.06	0.32 × 0.22 × 0.18	0.64 × 0.20 × 0.12	0.70 × 0.04 × 0.02
space group	P <bar>1</bar> (No. 2)	P ₂ ₁ /n (No. 14)	P ₂ ₁ /n (No. 14)	C2/c (No. 15)	P ₂ ₁ /n (No. 14)	P ₂ ₁ /n (No. 14)
<i>a</i> , Å	11.035(1)	10.485(1)	10.820(7)	27.131(7)	10.167(2)	13.469(2)
<i>b</i> , Å	14.187(2)	13.966(2)	13.369(9)	11.152(3)	11.840(2)	15.052(3)
<i>c</i> , Å	14.450(2)	12.698(2)	30.38(2)	15.546(4)	18.149(3)	14.808(3)
α , deg	74.574(3)					
β , deg	70.554(3)	90.338(3)	93.17(2)	106.24(1)	96.803(3)	100.60(1)
γ , deg	67.939(3)					
<i>V</i> , Å ³	1951.2(4)	1859.2(4)	4387(5)	4516(2)	2169.3(6)	2950.7(9)
<i>Z</i>	2	4	8	8	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$, g cm ⁻³	1.569	1.863	1.905	1.564	1.679	1.593
<i>T</i> , K	173(2)	123(2)	123(2)	297(2)	183(2)	297(2)
μ , mm ⁻¹ (Mo-K α)	0.906	1.000	1.493	0.839	0.859	0.703
<i>F</i> (000)	936	1032	2496	2144	1096	1432
Absorption corr.	multi scan	multi scan	none	multi scan	multi scan	multi scan
$\theta_{\text{max.}}$, deg.	30	30	25	25	30	30
No. of reflections	24939	12429	23139	22327	30388	40569
measd.						
No. of unique reflections	10853	5172	7627	3937	6244	8421
no. of reflections	9168	3956	4022	3140	5260	6841
<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)						
No. of params	515	262	367	289	295	379
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.031	0.028	0.080	0.033	0.032	0.045
<i>R</i> ₁ (all data)	0.041	0.047	0.162	0.048	0.041	0.058
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.082	0.062	0.219	0.092	0.091	0.134
Diff. Four. peaks,	-0.63/0.83	-0.42/0.56	-1.09 / 1.86	-0.55/0.92	-0.86/0.85	-0.74/1.51
min./max., e Å ⁻³						

[a] $R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o$, $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$.

[pyMe–NHCH(Et)NH–pyMe] (59 mg, 0.20 mmol) in CH₂Cl₂ (8 mL) was stirred at room temperature for 3 h. The volume of the solution was then reduced to about 1 mL. Upon addition of diethyl ether, a brick-red solid was obtained that was collected on a glass frit, washed with diethyl ether, and dried under vacuum. Yield: 98 mg (75%). C₂₀H₂₅F₆N₄PRu (567.48): calcd. C 42.33, H 4.44; found C 43.27, H 4.40. ¹H NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 12.70 (br. s, 1 H, NH), 9.15 (d, *J*_{H,H} = 6.00 Hz, 1 H, py), 8.16 (d, *J*_{H,H} = 6.16 Hz, 1 H, py), 7.39 (m, 1 H, py), 7.15 (d, *J*_{H,H} = 5.53 Hz, 1 H, py), 6.49 (m, 1 H, py), 6.30 (br. s, 2 H, NH₂), 6.19 (d, *J*_{H,H} = 5.05 Hz, 1 H, py), 4.98 (s, 5 H, Cp), 4.07 (m, *J*_{H,H} = 7.27 Hz, 1 H, CH₂), 3.87 (m, *J*_{H,H} = 7.31 Hz, 1 H, CH₂), 2.43 (s, 3 H, py–Me), 2.08 (s, 3 H, py–Me), 1.43 (t, *J*_{H,H} = 7.50 Hz, 3 H, CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR ([D₆]acetone, 20 °C): δ = 276.6 (1C, Ru=C), 162.6 (1C, py⁹), 158.6 (1C, py⁹), 154.7 (1C, py), 151.5 (1C, py), 150.5 (1C, py⁹), 150.0 (1C, py⁹), 121.5 (1C, py), 115.1 (1C, py), 112.4 (1C, py), 109.9 (1C, py), 82.1 (5C, Cp), 45.5 (1C, CH₂CH₃), 20.5 (1C, py–Me), 20.0 (1C, py–Me), 12.2 (1C, CH₂CH₃) ppm.

[RuTp{=C(NH–pyMe)Et}Cl] (17): This compound was prepared analogously to **11b** by using **5** (100 mg, 0.218 mmol) and pyMe–NHCH(Et)NH–pyMe (72.5 mg, 0.283 mmol) as the starting materials. Yield: 65.6 mg (61%). C₁₈H₂₂BN₈ClRu (497.76): calcd. C 43.43, H 4.46; found C 43.39, H 4.49. ¹H NMR ([D₆]DMSO, 20 °C): δ = 13.06 (s, 1 H, NH), 8.15 (d, *J*_{H,H} = 5.8 Hz, 1 H, py⁶), 8.06 (d, *J*_{H,H} = 1.7 Hz, 1 H, Tp), 7.98 (d, *J*_{H,H} = 2.2 Hz, 1 H, Tp), 7.87 (d, *J*_{H,H} = 2.2 Hz, 1 H, Tp), 7.82–7.70 (m, 2 H, 2Tp), 7.44 (s, 1 H, py³), 6.98 (dd, *J*₁ = 6.0, *J*₂ = 1.3 Hz 1 H, py⁵), 6.45 (vt, *J*_{H,H} = 2.0 Hz, 1 H, Tp), 6.28 (vt, *J*_{H,H} = 2.0 Hz, 1 H, Tp), 5.88 (vt, *J*_{H,H} = 2.1 Hz, 1 H, Tp), 5.79 (d, *J*_{H,H} = 1.9 Hz, 1 H, Tp),

3.47–3.15 (m, 2 H, CH₂), 2.07 (s, 3 H, py–Me), 0.77 (t, *J*_{H,H} = 7.7 Hz, 3 H, CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR ([D₆]DMSO, 20 °C): δ = 290.3 (1C, Ru=C), 160.0 (1C, py²), 150.7 (1C, py⁶), 148.5 (1C, py⁴), 145.1 (1C, Tp), 142.7 (1C, Tp), 141.6 (1C, Tp), 136.6 (1C, Tp), 135.7 (1C, Tp), 135.6 (1C, Tp), 120.7 (1C, py⁵), 111.9 (1C, py³), 106.6 (1C, Tp), 106.5 (1C, Tp), 106.3 (1C, Tp), 39.6 (1C, CH₂), 21.5 (1C, CH₃–CH₂), 10.9 (1C, py–Me) ppm.

Crystallographic Structure Determinations: Crystals of **6b**·(CH₃)₂CO, **7a**, **7b**, **11a**, **12**, and **16** were obtained by vapor diffusion of Et₂O into either CH₂Cl₂ or acetone solutions. Crystal data and experimental details are given in Table 1. All X-ray data were collected on a Bruker Smart CCD area detector diffractometer (graphite-monochromated Mo-K α radiation, λ = 0.71073 Å, 0.3° ω -scan frames covering either hemispheres (**7a**, **7b**) or complete spheres of the reciprocal space, Bruker Kryoflex cooling unit). Corrections for Lorentz and polarization effects, for crystal decay, and for absorption were applied (multi-scan method with the program SADABS^[18]). All structures were solved by direct methods using the program SHELXS-97.^[19] Structure refinements on F² were carried out with program SHELXL-97.^[20] All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were inserted in idealized positions and were refined riding on the atoms to which they were bonded. Critical hydrogen atoms were refined in positional parameters without such restraints.

CCDC-200230 to -200235 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge at www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html [or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cam-

bridge CB2 1EZ, UK; Fax: (internat.) + 44-1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Computational Details: All calculations were performed using the Gaussian98 software package on the Silicon Graphics Origin 2000 of the Vienna University of Technology.^[21] The geometry and energy of the model complexes and the transition states were optimized at the B3LYP level^[22] with the Stuttgart/Dresden ECP (SDD) basis set^[23] to describe the electrons of the ruthenium atom. For the C, N, and H atoms the 6-31g** basis set was employed.^[24] A vibrational analysis was performed to confirm that the structures of the model compounds have no imaginary frequencies. The transition-state structure was relaxed after applying a small perturbation to ensure that it is connected to the corresponding reactant and product. A vibrational analysis was also performed to confirm that it has only one imaginary frequency. The geometries were optimized without constraints (C_1 symmetry).

Acknowledgments

Financial support by the "Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung" (Project No. P14681-CHE) is gratefully acknowledged. Support from the EC through the COST D17 Action is also acknowledged.

- [1] C. M. Standfest-Hauser, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **2002**, *21*, 2001.
- [2] [2a] J. N. Coalter, G. J. Spivak, H. Gerard, E. Clot, E. R. Davidson, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9388. [2b] J. N. Coalter, J. C. Bollinger, J. C. Huffman, U. W. Zwanziger, K. G. Caulton, E. R. Davidson, H. Gerard, E. Clot, O. Eisenstein, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 9.
- [3] [3a] T. Bodnar, A. R. Cutler, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, C31. [3b] C. Casey, W. H. Miles, H. Tukada, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2924. [3c] R. S. Bly, R. K. Bly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1046.
- [4] For the conversion of aminals to aminocarbene ligands on clusters, see: R. D. Adams, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1703.
- [5] For a related acetal rearrangement, see: D. B. Grotjahn, H. C. Lo, *Organometallics* **1996**, *15*, 2860.
- [6] A. Ohtaka, N. Kato, H. Kurosawa, *Organometallics* **2002**, *21*, 5464.
- [7] For related reactions of this ligand, see: [7a] C. -H Jun, C. W. Moon, D.-Y. Lee, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2422. [7b] J. W. Suggs, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 489.
- [8] For hydrido-acyl-hydroxycarbene rearrangements, see: [8a] C. P. Casey, C. J. Czerwinski, K. A. Fusie, R. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3971. [8b] D. Steinborn, M. Gerisch, C. Bruhn, J. A. Davies, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 680.
- [9] J. N. Coalter, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Organometallics* **2000**, *19*, 3569.
- [10] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.

- [11] T. Loerting, C. Tautermann, R. T. Kroemer, I. Kohl, A. Hallbrucker, E. Mayer, K. Liedl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 891.
- [12] C. A. Pommerening, S. M. Bachrach, L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1214.
- [13] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Ed., Pergamon, New York, 1988.
- [14] T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics* **1982**, *1*, 485.
- [15] E. Rüba, W. Simanko, K. Mauthner, K. M. Soldouzi, C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1999**, *18*, 3843.
- [16] E. Becker, C. Slugovc, E. Rüba, C. Standfest-Hauser, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 55.
- [17] C. Gemel, G. Trimmel, C. Slugovc, S. Kremel, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3998.
- [18] G. M. Sheldrick, *SADABS: Program for Absorption Correction*, University of Göttingen, Germany, 1996.
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [21] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998. *Gaussian 98*, revision A.7 Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- [22] [22a] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. [22b] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200. [22c] C. Lee, W. Yang, G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [23] [23a] U. Haeusermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 1211. [23b] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535. [23c] T. Leininger, A. Nicklass, H. Stoll, M. Dolg, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1052.
- [24] [24a] A. D. McClean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639. [24b] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650. [24c] A. H. Wachters, *Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033. [24d] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377. [24e] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062. [24f] R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **1995**, *103*, 6104. [24g] M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511.

Received December 20, 2002

Some binding modes of 2-aminopyridine to ruthenium(II) fragments

Christina M. Standfest-Hauser,^a Kurt Mereiter,^b Roland Schmid^a and Karl Kirchner ^{**a}

^a Institute of Applied Synthetic Chemistry, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, A-1060 Vienna, Austria. E-mail: kkirch@mail.zserv.tuwien.ac.at

^b Institute of Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, A-1060 Vienna, Austria

Received 3rd March 2003, Accepted 15th April 2003
First published as an Advance Article on the web 30th April 2003

The bonding modes of 2-aminopyridine (apy) (1 equiv.) with some ruthenium(II) fragments were studied. In the reaction with $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ (**1**) one acetonitrile ligand is replaced with apy being $\kappa^1(\text{N-pyridine})$ bonded. This complex is very air-sensitive transforming into dinuclear $[\text{RuCp}(\mu^3\text{-dapy})_2]^{2+}$ where dapy is deprotonated apy. On the other hand, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ exchanges one phosphine ligand for apy which is coordinated in the $\kappa^2\text{N,N}'$ mode. Similar to **1**, the complexes $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3, \text{or CO}$), also react with apy to give $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L})\text{-}(\kappa^1\text{N-apy})]^+$. These compounds were reacted with $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ with appreciable differences depending on L . While with $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ no clean reaction took place, with $\text{L} = \text{PMe}_3$, an η^3 -allyl carbene is formed with release of apy. With $\text{L} = \text{PPh}_3$ or CO, dapy stabilizes a Fischer carbene through chelation. Finally, if **1** is reacted with 2-*N,N*-dimethylaminopyridine (dmapy), all acetonitriles are displaced in favor of η^6 -coordinated dmapy.

Introduction

The use of chelating ligands which form four-membered and thus strained ring systems is a promising route for creating vacant coordination sites in transition metal complexes where substrates can be attached for further conversions. One such an example is 2-aminopyridine (apy) (Chart 1, **A**) which is able to undergo facile opening of the strained $\text{M}-\text{N}-\text{C}-\text{N}$ ring at the $\text{M}-\text{NH}_2$ bond allowing, for instance, coordination of alkynes to yield vinylidene and cyclic aminocarbenes.^{1,2} Because of lesser strain five-membered rings are typically more favored.³ This is also effected by bridging two metal centers, with or without an additional metal–metal bond (**B**, **B'**).^{1,4} Interestingly, complexes with $\kappa^2\text{N,N}'$ four-membered ring systems with apy have so far been hypothesized only as putative intermediates, while complexes containing a deprotonated apy are very common.^{5,6} Chelate formation, however, is not the only way conceivable for binding apy to a metal fragment. Some possible structural types of the coordination modes of apy are summarized in Chart 1.

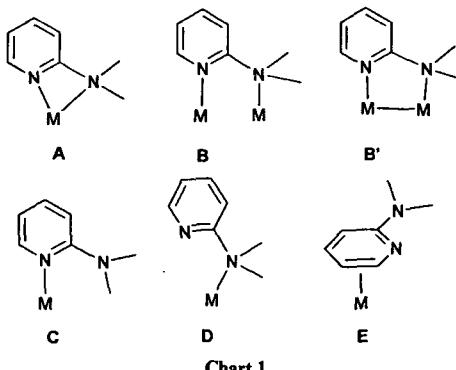


Chart 1

$\text{N}(\kappa^1)$ -bonding (**C**) occurs typically *via* the pyridine nitrogen and happens particularly if the metal fragment is reluctant to accept six electrons resulting from π coordination. A typical example is provided by some planar platinum(II) complexes.⁷ On the other hand, $\text{N}(\kappa^1)$ -bonding *via* the weaker amine nitrogen (**D**) is rather exceptional and may occur only if coordination at the pyridine N-donor site is not feasible for steric reasons. Finally, while π -pyridine complexes are known

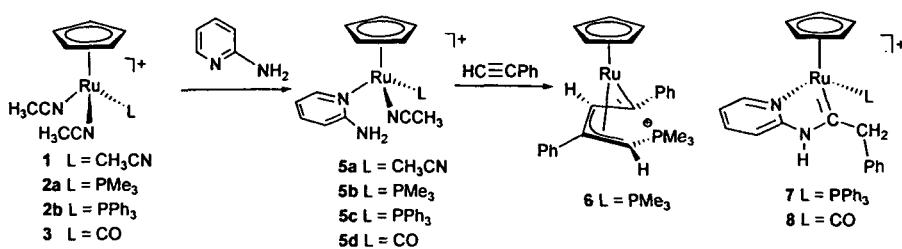
for parent pyridine and some of its derivatives,^{8,9} those of apy (**E**) to our knowledge remain still unknown.

In the context of these varied bonding properties of apy, we investigate in the present work the ways in which apy interacts with $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (**1**) as the starting material and derivatives thereof in which one acetonitrile ligand is replaced with PMe_3 , (**2a**), PPh_3 , (**2b**) or CO (**3**). In addition, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ is investigated. This topic, while interesting by itself, may aid in better understanding the behavior of apy complexes in catalytic conversions. It may be worthwhile to emphasize the distinct chemical nature of the three nitrogen atoms involved, *viz.* the $\text{sp}^2\text{-N}$ of CH_3CN , the $\text{sp}^2\text{-N}$ of pyridine and the $\text{sp}^3/\text{sp}^2\text{-N}$ of the amine group.

Results and discussion

Treatment of **1** with apy (1 equiv.) results in the formation of $[\text{RuCp}(\kappa^1\text{N-apy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (**5a**) in 76% isolated yield, which from ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR and elemental data is clearly $\kappa^1\text{N}(\text{py})$ bound rather than $\kappa^2\text{N,N}'$ (Scheme 1). This complex is very air-sensitive both in solution and in the solid state (see below). The finding that only one apy ligand is attached is noteworthy since in using parent pyridine under otherwise the same conditions, mixtures of $[\text{RuCp}(\text{py})_n(\text{CH}_3\text{CN})_{3-n}]^+$ ($n = 1-3$) are obtained. On the other hand, the mono-pyridine complex could be isolated using 2-methylpyridine (and others).¹⁰ As claimed by Fish *et al.*, this indicates that steric crowding around nitrogen impedes N-bonding. In fact, with 2,4,6-trimethylpyridine only the π -bonded complex is provided. Similarly, $[\text{RuCp}(2\text{-Mepy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ is prone to release the acetonitriles to give, in an N to π rearrangement, $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-2-Mepy})]^+$.

This feature is also observed in the present work. Thus, if **1** is reacted with the bulkier 2-*N,N*-dimethylaminopyridine (dmapy), $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-dmapy})]\text{PF}_6$ (**9**) is obtained (Scheme 2). The formulation was verified by a combination of elemental analysis, ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. Furthermore, a single-crystal X-ray analysis revealed the structure which is illustrated in Fig. 1 with selected bond distances reported in the figure legend. To the best of our knowledge, this appears to be the first structurally characterized example of a ruthenium complex featuring an η^6 -coordinated pyridine (and apy) ligand. In view of the literature^{11,12} it did not come as a surprise that the η^6 -coordinated dmapy ligand is not planar but displays a



Scheme 1

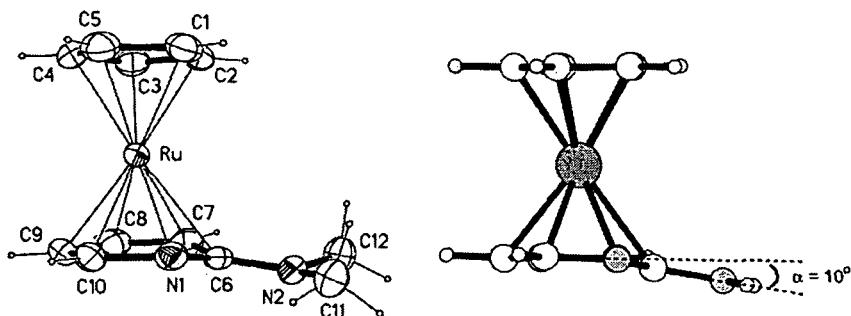
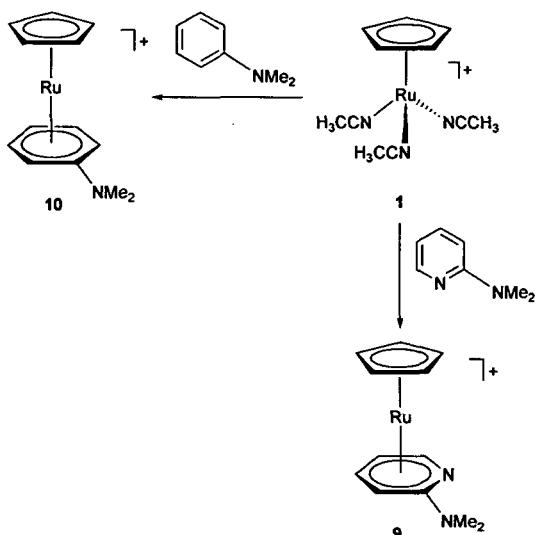


Fig. 1 (Left) Structural view of [RuCp(η⁶-dmepy)PF₆]PF₆ (9) showing 50% thermal ellipsoids (PF₆⁻ omitted for clarity). Selected bond lengths (Å): Ru–C(1–5) 2.179(2), Ru–C(6) 2.350(2), Ru–C(7) 2.202(2), Ru–C(8) 2.195(2), Ru–C(9) 2.214(2), Ru–C(10) 2.179(2), Ru–N(1) 2.228(2), C(6)–C(7) 1.430(3), C(6)–N(1) 1.382(2), C(6)–N(2) 1.335(2), C(10)–N(1) 1.377(3), C(11)–N(2) 1.454(3), C(12)–N(2) 1.460(3). (Right) Optimized DFT/B3LYP geometry of [RuCp(η⁶-NC₅H₄NH₂)⁺].



Scheme 2

significant shift of the *ipso*-carbon bearing the NMe₂ substituent out of the mean aromatic plane away from the CpRu fragment by 0.181(3) Å equivalent to 15° folding of the ring (angle between the planar part of the pyridine ligand and the N(1)–C(7)–C(6)–N(2) plane is 11.5(2)°, see Fig. 1). A reasonable explanation is that the surplus of π electron density arising from the π -donor substituent NR₂ becomes less intense by this kind of distortion. For comparison purposes we also prepared the analogous ruthenium *N,N*-dimethylaniline complex [RuCp(η⁶-C₆H₅NMe₂)PF₆]PF₆ (10) according to Scheme 2. The structure as determined by X-ray crystallography, is shown in Fig. 2. It also reveals a pronounced folding of the arene ring with C6 bent away from the RuCp unit by 0.125(3)° equivalent to a 10° folding of the ring (angle between the planar part of the phenyl ligand and C(7)–C(11)–C(6)–N(1) plane measures 6.4(2)°, see Fig. 2). Additional support for the supposition that

the bending in this case is purely electronic in nature and not a packing effect stems from DFT/B3LYP calculations on the model complexes [RuCp(η⁶-NC₅H₄NH₂)⁺] and [RuCp(η⁶-C₆H₅NH₂)⁺]. The optimized structures of these complexes are shown in Figs. 1 and 2. In agreement with the X-ray structural data, both the η⁶-NC₅H₄NH₂ and η⁶-C₆H₅NH₂ rings were calculated to be bent, by about 10 and 8°, respectively, in excellent agreement with experimental data.

To study the effect of co-ligands we also reacted apy with [RuCp(CH₃CN)₂L]PF₆, where L = PMe₃, (2a), PPh₃, (2b) or CO (3). In all these cases we obtained the complexes [RuCp(CH₃CN)(L)(κ¹N-apy)]⁺ (5b–d) in high yields, in full conformity with 1 (Scheme 1). Dramatic differences, however, are observed upon the onward reaction with the alkyne HC≡CPh. While with 5a no clean reaction took place with a complex mixture of organic products found, with 5b the known η³-allyl carbene complex [RuCp(=C(Ph)(η³-CHC(Ph)CHPM₃)]PF₆ (6) was obtained following release of apy (Scheme 1). Mechanistic aspects of this conversion have been discussed previously.¹³ With 5c and 5d, on the other hand, the cyclic amino carbene [RuCp(PPh₃)(=C(CH₂)PhNH-apy)]PF₆ (7) and [RuCp(CO)(=C(CH₂)PhNH-apy)]PF₆ (8) were afforded in 78 and 84% isolated yields, respectively. Thus, apy remains in the complex and upon deprotonation stabilizes a Fischer carbene through chelation. Despite the fact that no vinylidene intermediates could be observed, such species are most likely key intermediates on the way to amino carbene complexes as outlined already recently.^{1,14}

The carbene complexes are air-stable both in solution and in the solid state and were characterized by ¹H, ¹³C{¹H} and ³¹P{¹H} NMR spectroscopy and elemental analysis. In the ¹³C{¹H} NMR spectra of 7 and 8 the carbene moiety is identified by downfield signals at 275.7 and 275.9 ppm.¹⁴ Other spectral changes accompanying the transformation to amino carbene complexes include, for 7, a characteristic broad resonance at 12.09 ppm assignable to the NH proton. For 8, we were unable to locate the NH proton.

As mentioned above, 5a is not air-stable. Upon exposure to air, the yellow solution of 5a in acetone rapidly turned dark green. NMR monitoring revealed the formation of a diamagnetic species which after work-up was isolated in 84% yield

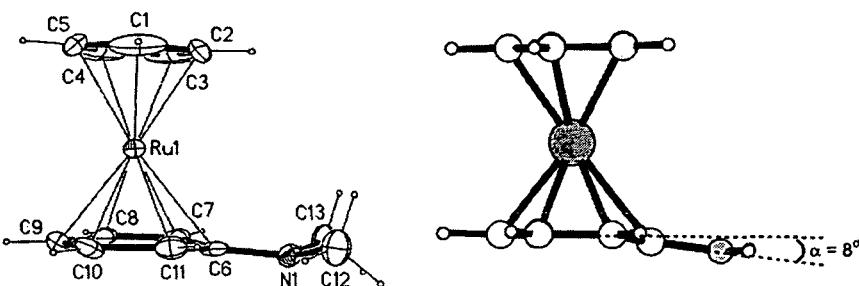


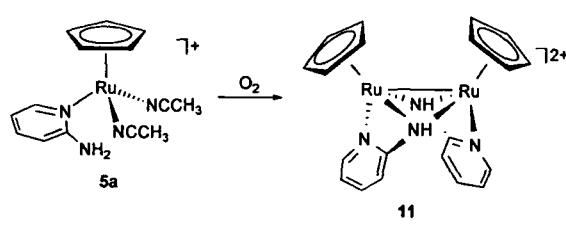
Fig. 2 (Left) Structural view of $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$ (10) showing 50% thermal ellipsoids (only the first of the two crystallographically independent complexes is displayed; PF_6^- omitted for clarity). Selected bond lengths (Å): $\text{Ru}-\text{C}(1-5)$ 2.167(7), $\text{Ru}-\text{C}(6)$ 2.344(4), $\text{Ru}-\text{C}(7)$ 2.215(5), $\text{Ru}-\text{C}(8)$ 2.194(6), $\text{Ru}-\text{C}(9)$ 2.221(5), $\text{Ru}-\text{C}(10)$ 2.212(6), $\text{Ru}-\text{C}(11)$ 2.223(5), $\text{C}(6)-\text{N}(1)$ 1.368(6), $\text{C}(12)-\text{N}(1)$ 1.460(7), $\text{C}(13)-\text{N}(1)$ 1.446(7), $\text{C}(6)-\text{C}(7)$ 1.414(8), $\text{C}(6)-\text{C}(11)$ 1.444(7), $\text{C}(7)-\text{C}(8)$ 1.402(8), $\text{C}(8)-\text{C}(9)$ 1.389(9), $\text{C}(9)-\text{C}(10)$ 1.417(10), $\text{C}(10)-\text{C}(11)$ 1.425(8). (Right) Optimized DFT/B3LYP geometry of $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NMe}_2)]^+$.

as the dinuclear complex $[\text{RuCp}(\mu_3\text{-dapy})_2]\text{PF}_6$ (11) as shown in Scheme 3 (dapy = deprotonated apy). Support for this formulation comes from elemental analysis as well as from ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. In the ^1H NMR spectrum the hydrogen atoms of the Cp ring were downfield shifted to 6.01 ppm indicative of an oxidation state higher than +II. The NH proton gives rise to a characteristic low-field shifted signal at 11.75 ppm. Similarly, in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum the ring carbon atoms of the Cp ligand were found to be downfield shifted appearing as a singlet at 91.0 ppm. Based on these findings and the diamagnetic nature of 11, the Ru(II) metal center was apparently oxidized to Ru(III) forming a binuclear species with a metal–metal bond. The single-crystal X-ray crystallographic analysis of 11 depicted in Fig. 3 confirms the dimeric nature of this compound.

Selected bond distances and angles are reported in the figure legend. The Cp ligands are in mutual *cis* configuration. The apy

ligand has been deprotonated and acts both as a κ^2N,N' chelating and a μ_3 -bridging ligand. The core of the dinuclear complex consists of a four-membered $\text{Ru}-\text{N}-\text{Ru}-\text{N}$ ring. The $\text{N}(2)-\text{Ru}(1)-\text{N}(4)$ and $\text{N}(2)-\text{Ru}(2)-\text{N}(4)$ angles are 93.4(1) and 93.2(1) $^\circ$, respectively. The $\text{Ru}(1)-\text{Ru}(2)$ distance of 2.652(1) Å clearly indicates the presence of a metal–metal single bond.¹⁵ The two dapy ligands form a four-membered ring system with $\text{N}(1)-\text{Ru}(1)-\text{N}(2)$ and $\text{N}(3)-\text{Ru}(2)-\text{N}(4)$ angles of 63.9(1) $^\circ$. The two bridging NH groups of the complex form straight $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$ hydrogen bonds to one F atom of the two crystallographically independent PF_6^- octahedra ($\text{N} \cdots \text{F}$ = 2.941(2) and 3.052(2) Å).

Finally, we have reacted apy (1 equiv.) with $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (4). In this case an orange complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\kappa^2N,N'\text{-apy})]$ (12) was formed. This complex appears to be the first isolated and fully characterized complex containing a κ^2N,N' -coordinated apy ligand. While the NMR spectra are unremarkable, crystals suitable for a single-crystal X-ray diffraction study could be grown and the results confirm the κ^2N,N' -co-ordination mode of apy. An ORTEP plot of the Ru complex of the solvate 12·CHCl₃ is shown in Fig. 4 with selected bond distances and angles given in the figure legend. The crystals of 12·CHCl₃ contain discrete $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\kappa^2N,N'\text{-apy})]$ units



Scheme 3

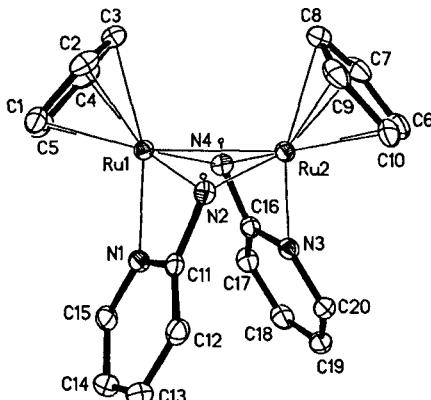


Fig. 3 Structural view of $[\text{RuCp}(\mu_3\text{-dapy})_2]\text{PF}_6$ (11) (50% ellipsoids; PF_6^- and aromatic H atoms omitted for clarity). Selected bond lengths (Å) and angles (°): $\text{Ru}(1)-\text{C}(1-5)$ 2.197(2), $\text{Ru}(2)-\text{C}(6-10)$ 2.203(2), $\text{Ru}(1)-\text{Ru}(2)$ 2.652(1), $\text{Ru}(1)-\text{N}(1)$ 2.105(2), $\text{Ru}(1)-\text{N}(2)$ 2.071(2), $\text{Ru}(2)-\text{N}(3)$ 2.091(2), $\text{Ru}(2)-\text{N}(4)$ 2.087(2), $\text{N}(1)-\text{Ru}(1)-\text{N}(2)$ 63.9(1), $\text{N}(3)-\text{Ru}(2)-\text{N}(4)$ 63.9(1), $\text{Ru}(1)-\text{N}(2)-\text{Ru}(2)$ 79.9(1), $\text{Ru}(1)-\text{N}(4)-\text{Ru}(2)$ 79.3(1), $\text{N}(2)-\text{Ru}(1)-\text{N}(4)$ 93.4(1), $\text{N}(2)-\text{Ru}(2)-\text{N}(4)$ 93.2(1).

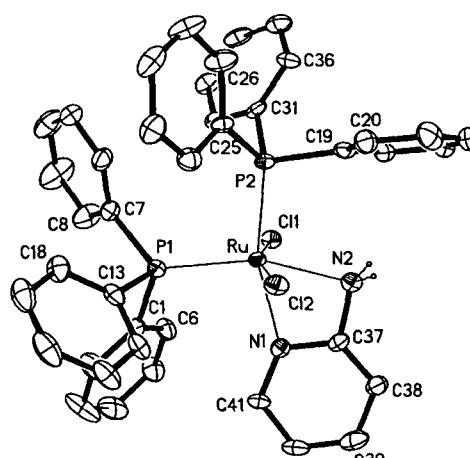


Fig. 4 Structural view of $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\kappa^2N,N'\text{-apy})]\text{-CHCl}_3$ (12·CHCl₃) (40% ellipsoids; aromatic H atoms and solvent omitted for clarity). Selected bond lengths (Å) and angles (°): $\text{Ru}-\text{P}(1)$ 2.287(2), $\text{Ru}-\text{P}(2)$ 2.296(2), $\text{Ru}-\text{Cl}(1)$ 2.423(1), $\text{Ru}-\text{Cl}(2)$ 2.412(1), $\text{Ru}-\text{N}(1)$ 2.151(4), $\text{Ru}-\text{N}(2)$ 2.212(4); $\text{Cl}(1)-\text{Ru}-\text{Cl}(2)$ 162.3(1), $\text{N}(1)-\text{Ru}-\text{N}(2)$ 62.3(2), $\text{P}(1)-\text{Ru}-\text{P}(2)$ 100.1(6), $\text{N}(2)-\text{Ru}-\text{Cl}(1)$ 82.8(1), $\text{N}(2)-\text{Ru}-\text{Cl}(2)$ 79.7(1).

with the metal in a severely distorted octahedral environment featuring *trans* chloro ligands. The Cl(1)-Ru-Cl(2) angle is 162.3(1) $^{\circ}$. The *apy* ligand forms a distorted four-membered ring system with a N(1)-Ru-N(2) angle of 62.3(2) $^{\circ}$. The two PPh₃ ligands are inequivalent, one being *trans* to N(py) and one *trans* to N(NH₂) of the *apy* ligand. This appears to be the first example of a complex showing this particular bonding mode of *apy* without needing any specific precautions. This result lends further support to a recent suggestion¹⁶ that the ruthenium complex-controlled catalytic N-mono and N,N-dialkylation of *apy* with alcohols proceeds *via* κ^2N,N' -*apy* ligated species.

Conclusion

The diverse bonding modes available make 2-aminopyridine a highly fascinating ligand in transition metal chemistry. The presence of the amino group in the *ortho* position not only introduces chelating ability but beyond this delicately modifies the relative stabilities of nitrogen(N)-bonded and π -bonded pyridines. The π -donor property of the amine group tends to increase the electron availability in the aromatic ring, thereby providing a driving force for π -complexation, and furthermore enhances the donor strength of the pyridine nitrogen. Bulky substituents sterically hinder the nitrogen nonbonding electrons from coordination. In this contribution, we have prepared and structurally characterized, for the first time, complexes containing a κ^2N,N' - and η^6 -coordinated *apy* ligands, respectively.

Experimental

General

All manipulations were performed under an inert atmosphere of argon by using Schlenk techniques. All chemicals were standard reagent grade and used without further purification. The solvents were purified according to standard procedures.¹⁷ The deuterated solvents were purchased from Aldrich and dried over 4 \AA molecular sieves. [RuCp(CH₃CN)₃]PF₆ (1),¹⁸ [RuCp(PMe₃)(CH₃CN)₂]PF₆ (2a),¹⁹ [RuCp(PPh₃)(CH₃CN)₂]PF₆ (2b),¹⁹ [RuCp(CO)(CH₃CN)₂]PF₆ (3)¹⁸ and [RuCl₂(PPh₃)₃] (4)²⁰ were prepared according to the literature. ¹H, ¹³C{¹H} and ³¹P{¹H} NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE-250 spectrometer and were referenced to SiMe₄ and H₃PO₄ (85%), respectively. ¹H and ¹³C{¹H} NMR signal assignments were confirmed by ¹H-COSY, DEPT-135 and HMQC(¹H-¹³C) experiments.

Syntheses

[RuCp(κ^1N -*apy*)(CH₃CN)₂]PF₆ (5a). To a solution of 1 (200 mg, 0.461 mmol) in CH₃NO₂ (5 mL) 2-aminopyridine (*apy*) (44 mg, 0.461 mmol) was added. After the mixture was stirred at room temperature for 4 h, the solvent was removed under vacuum and the resulting yellow solid was collected on a glass frit and washed twice with diethyl ether (10 mL). Yield: 171 mg (76%). Found: C 34.42; H 3.59. C₁₄H₁₇F₆N₄P₂Ru requires C, 34.50; H, 3.52%. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20 $^{\circ}$ C): 8.24 (dd, $J_{\text{HH}1}$ = 5.94, $J_{\text{HH}2}$ = 1.37 Hz, 1H, py⁶), 7.46 (ddd, $J_{\text{HH}1}$ = 8.45, $J_{\text{HH}2}$ = 6.93, $J_{\text{HH}3}$ = 1.60 Hz, 1H, py⁴), 6.71 (d, $J_{\text{HH}} = 8.22$ Hz, 1H, py³), 6.60 (ddd, $J_{\text{HH}1}$ = 6.85, $J_{\text{HH}2}$ = 6.24, $J_{\text{HH}3}$ = 0.91 Hz, 1H, py⁵), 5.64 (s, 2H, NH₂), 4.40 (s, 5H, Cp), 2.42 (s, 6H, NCCH₃). ¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20 $^{\circ}$ C): 161.0 (1C, py²), 152.0 (1C, py⁶), 138.0 (1C, py⁴), 126.5 (2C, NCCH₃), 113.4 (1C, py³), 110.2 (1C, py⁵), 68.7 (5C, Cp), 3.8 (2C, NCCH₃).

[RuCp(PMe₃)(κ^1N -*apy*)(CH₃CN)]PF₆ (5b). This compound was prepared analogously to 5a using 2a (200 mg, 0.426 mmol) and *apy* (41 mg, 0.426 mmol) as the starting materials. Yield: 158 mg (71%). Found: C 34.58; H 4.40. C₁₅H₂₃F₆N₃P₂Ru requires C, 34.49; H, 4.44%. ¹H NMR (δ , acetone-d₆, 20 $^{\circ}$ C):

8.47 (d, $J_{\text{HH}} = 6.12$ Hz, 1H, py⁶), 7.50 (ddd, $J_{\text{HH}1}$ = 8.32, $J_{\text{HH}2}$ = 7.17, $J_{\text{HH}3}$ = 1.43 Hz, 1H, py⁴), 6.80 (d, $J_{\text{HH}} = 8.03$ Hz, 1H, py³), 6.55 (ddd, $J_{\text{HH}1}$ = 6.88, $J_{\text{HH}2}$ = 6.50, $J_{\text{HH}3}$ = 0.76 Hz, 1H, py⁵), 6.12 (s, 2H, NH₂), 4.62 (s, 5H, Cp), 2.66 (d, $J_{\text{HH}} = 1.53$ Hz, 3H, NCCH₃), 1.49 (d, $J_{\text{HH}} = 1.53$ Hz, 9H, PMe₃). ¹³C{¹H} NMR (δ , acetone-d₆, 20 $^{\circ}$ C): 161.2 (1C, py²), 152.0 (1C, py⁶), 137.9 (1C, py⁴), 128.0 ($J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, 1C, NCCH₃), 113.7 (1C, py³), 109.8 (1C, py⁵), 74.3 ($J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, 5C, Cp), 17.8 ($J_{\text{CP}} = 28.0$ Hz, 3C, PMe₃), 4.2 (1C, NCCH₃). ³¹P{¹H} NMR (δ , acetone-d₆, 20 $^{\circ}$ C): 4.9 (PMe₃), -144.3 ($J_{\text{PF}} = 707.7$ Hz, PF₆).

[RuCp(PPh₃)(CH₃CN)(κ^1N -*apy*)]PF₆ (5c). This compound was prepared analogously to 5a using 2b (200 mg, 0.305 mmol) and *apy* (29 mg, 0.305 mmol) as the starting materials. Yield: 189 mg (87%). Found: C, 50.68; H, 4.19. C₃₀H₂₉F₆N₃P₂Ru requires C, 50.85; H, 4.12%. ¹H NMR (δ , acetone-d₆, 20 $^{\circ}$ C): 8.31 (d, $J_{\text{HH}} = 5.79$ Hz, 1H, py⁶), 7.59-7.03 (m, 16H, PPh₃, py⁴), 6.54 (d, $J_{\text{HH}} = 8.53$ Hz, 1H, py³), 6.37 (t, $J_{\text{HH}} = 5.94$ Hz, 1H, py⁵), 6.11 (s, 2H, NH₂), 4.66 (s, 5H, Cp), 2.11 (d, $J_{\text{HH}} = 1.53$ Hz, 3H, NCCH₃). ¹³C{¹H} NMR (δ , acetone-d₆, 20 $^{\circ}$ C): 161.8 (1C, py²), 152.9 (1C, py⁶), 137.7 (1C, py⁴), 134.2 ($J_{\text{CP}} = 40.6$ Hz, 3C, Ph¹), 133.2 ($J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, 6C, Ph^{2,6}), 131.8 ($J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, 1C, NCCH₃), 130.0 ($J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, 3C, Ph⁴), 128.5 ($J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, 6C, Ph^{3,5}), 113.0 (1C, py³), 110.0 (1C, py⁵), 75.9 ($J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, 5C, Cp), 2.8 (1C, NCCH₃). ³¹P{¹H} NMR (δ , acetone-d₆, 20 $^{\circ}$ C): 49.1 (PPh₃), -144.2 ($J_{\text{PF}} = 707.8$ Hz, PF₆).

[RuCp(CO)(κ^1N -*apy*)(CH₃CN)]PF₆ (5d). This compound was prepared analogously to 5a using 3 (100 mg, 0.237 mmol) and *apy* (23 mg, 0.237 mmol) as the starting materials. Yield: 89 mg (87%). Found: C 33.01; H 2.87. C₁₃H₁₄F₆N₃OPRu requires C, 32.92; H, 2.97%. ¹H NMR (δ , acetone-d₆, 20 $^{\circ}$ C): 8.26 (dd, $J_{\text{HH}1}$ = 6.12, $J_{\text{HH}2}$ = 1.04 Hz, 1H, py⁶), 7.54 (ddd, $J_{\text{HH}1}$ = 8.57, $J_{\text{HH}2}$ = 7.06, $J_{\text{HH}3}$ = 1.60 Hz, 1H, py⁴), 6.77 (d, $J_{\text{HH}} = 8.48$ Hz, 1H, py³), 6.60 (ddd, $J_{\text{HH}1}$ = 6.88, $J_{\text{HH}2}$ = 6.31, $J_{\text{HH}3}$ = 0.94 Hz, 1H, py⁵), 5.23 (s, 5H, RuCp), 6.15 (s, 2H, NH₂), 2.44 (s, 3H, NCCH₃). ¹³C{¹H} NMR (δ , acetone-d₆, 20 $^{\circ}$ C): 202.0 (1C, CO), 162.9 (1C, py²), 154.3 (1C, py⁶), 140.2 (1C, py⁴), 131.0 (1C, NCCH₃), 115.0 (1C, py³), 112.0 (1C, py⁵), 83.5 (s, 5C, RuCp), 3.7 (s, 1C, NCCH₃).

[RuCp(=C(Ph)(n³-CHC(Ph)CHPM₃)PF₆ (6). To a solution of 5b (50 mg, 0.096 mmol) in acetone (4 mL) HC≡CPh (10.5 μ L, 0.096 mmol) was added. After the mixture was stirred at room temperature for 4 h, the solvent was removed under vacuum and the resulting dark-red solid was collected on a glass frit and washed twice with diethyl ether (10 mL). Yield: 47 mg (83%). The NMR data are in agreement with those of an authentic sample reported in the literature.²¹

[RuCp(PPh₃)=(C(CH₂)PhNH₂)]PF₆ (7). To a solution of 5c (80 mg, 0.119 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) HC≡CPh (13.1 μ L, 0.119 mmol) was added. After the mixture was stirred at room temperature for 4 h, the solvent was removed under vacuum and the resulting brown solid was collected on a glass frit and washed twice with diethyl ether (10 mL). Yield: 73 mg (78%). Found: C 55.98; H 4.22. C₃₆H₃₂F₆N₂P₂Ru requires C, 56.18; H, 4.19%. ¹H NMR (δ , acetone-d₆, 20 $^{\circ}$ C): 12.09 (br s, 1H, NH), 9.14 (d, $J_{\text{HH}} = 5.79$ Hz, 1H, py⁶), 7.82-7.07 (m, 21H, PPh₃, Ph, py⁴), 6.99 (ddd, $J_{\text{HH}1}$ = 7.31, $J_{\text{HH}2}$ = 5.94, $J_{\text{HH}3}$ = 1.37 Hz, 1H, py⁵), 6.85 (d, $J_{\text{HH}} = 8.53$ Hz, 1H, py³), 4.99 (d, $J_{\text{HH}} = 0.30$ Hz, 5H, RuCp), 5.04 (d, $J_{\text{HH}} = 16.1$ Hz, 1H, CH₂), 4.57 (d, $J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, 1H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (δ , acetone-d₆, 20 $^{\circ}$ C): 275.7 ($J_{\text{CP}} = 10.8$ Hz, 1C, =C), 156.7 (1C, py²), 155.2 ($J_{\text{CP}} = 1.84$ Hz, 1C, py⁶), 137.1 (1C, py⁴), 136.1 (1C, Ph¹), 133.0 ($J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, 6C, PPh₃^{2,6}), 131.8 ($J_{\text{CP}} = 46.5$ Hz, 3C, PPh₃¹), 130.4 ($J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, 3C, PPh₃⁴), 129.9 (2C, Ph^{2,6}), 129.0 (2C, Ph^{3,5}), 128.5 ($J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, 6C, PPh₃^{3,5}), 128.5 (1C, Ph⁴), 119.8 (1C, py³), 114.0 (1C, py⁵), 83.7 ($J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, 5C, RuCp), 56.6

Table 1 Crystallographic data for **9**, **10**, **11** and **12·CHCl₃**.

	9	10	11	12·CHCl₃
Formula	C ₁₂ H ₁₅ F ₆ N ₂ PRu	C ₁₃ H ₁₆ F ₆ NPRu	C ₂₀ H ₂₀ F ₁₂ N ₄ P ₂ Ru ₂	C ₄₂ H ₃₇ Cl ₃ N ₂ P ₂ Ru
M _w	433.30	432.31	808.48	910.00
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ /n (no. 14)	P2 ₁ (no. 4)	P1 (no. 2)	Pbca (no. 61)
a/Å	9.654(1)	7.082(1)	9.166(1)	11.215(2)
b/Å	12.595(2)	20.162(4)	10.224(1)	22.814(3)
c/Å	12.390(2)	10.718(2)	15.354(2)	31.409(4)
a°			88.201(3)	
β°	101.505(2)	100.217(3)	84.110(3)	
γ°			64.720(3)	
V/Å ³	1476.4(3)	1506.1(5)	1294.1(3)	8036(2)
Z	4	4	2	8
T/K	173(2)	123(2)	123(2)	173(2)
μ(Mo-Kα)/mm ⁻¹	1.232	1.205	1.397	0.836
θ _{max} /°	30	30	30	25
Total rfns.	15003	22481	9552	35553
Indep. rfns.	4228	8520	6540	7073
Parameters	210	401	370	412
R _{int}	0.020	0.040	0.011	0.135
R ₁ (all data)	0.030	0.057	0.024	0.110
wR ₂ (all data)	0.063	0.108	0.052	0.132

$$R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|, wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (w(F_o^2)^2)]^{1/2}.$$

(1C, CH₂). ³¹P{¹H} NMR (δ, acetone-d₆, 20 °C): 53.8 (PPh₃), -144.2 (¹J_{PF} = 717.0 Hz, PF₆).

[RuCp(CO)(=C(CH₂)PhNPh)]PF₆ (**8**). This compound was prepared analogously to **7** using **5d** (80 mg, 0.169 mmol) and HC≡CPh (18.5 μL, 0.169 mmol) as the starting materials. Yield: 76 mg (84%). Found: C 46.58; H 3.23. C₁₉H₁₇F₆N₂OPRu requires C, 46.62; H, 3.20%. ¹H NMR (δ, CD₃NO₂, 20 °C): 8.75 (d, J_{HH} = 5.79 Hz, 1H, py²), 8.04 (t, J_{HH} = 7.46 Hz, 1H, py⁴), 7.74 (d, J_{HH} = 8.22 Hz, 1H, py³), 7.50–7.24 (m, 6H, py⁵, Ph), 5.31 (s, 5H, RuCp), 5.17 (d, J_{HH} = 13.7 Hz, 1H, CH₂), 4.82 (d, J_{HH} = 12.2 Hz, 1H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (δ, CD₃NO₂, 20 °C): 275.9 (1C, =C), 196.4 (1C, CO), 156.7 (1C, py²), 156.2 (1C, py⁵), 140.3 (1C, py⁴), 134.9 (1C, Ph¹), 130.0 (2C, Ph^{2,6}), 129.0 (2C, Ph^{3,5}), 127.7 (1C, Ph⁴), 121.9 (1C, py³), 115.2 (1C, py⁵), 85.7 (5C, RuCp), 73.2 (1C, CH₂).

[RuCp(η⁶-dmapy)]PF₆ (**9**). To a solution of **1** (200 mg, 0.461 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) 2-N,N-dimethylaminopyridine (dmapy) (57.2 μL, 0.461 mmol) was added. After the mixture was stirred at room temperature for 4 h, the solvent was removed under vacuum and the resulting white solid was collected on a glass frit and washed twice with diethyl ether (10 mL). Yield: 162 mg (81%). Found: C 33.31; H 3.39. C₁₂H₁₅F₆N₂PRu requires C, 33.23; H, 3.46%. ¹H NMR (δ, acetone-d₆, 20 °C): 6.99 (t, 1H, py⁶), 6.39–6.22 (m, 3H, py), 5.51 (s, 5H, Cp), 3.07 (s, 6H, NMe₂). ¹³C{¹H} NMR (δ, acetone-d₆, 20 °C): 136.7 (1C, py²), 99.1 (1C, py⁶), 87.5 (1C, py⁴), 81.2 (1C, py³), 79.6 (5C, Cp), 63.4 (1C, py⁵), 36.9 (2C, NMe₂).

[RuCp(η⁶-C₆H₄NMe₂)]PF₆ (**10**). This compound was prepared analogously to **9** using **1** (100 mg, 0.230 mmol) and N,N-dimethylaniline (29.2 μL, 0.230 mmol) as the starting materials. Yield: 90 mg (90%). Found: C 36.15; H 3.77. C₁₃H₁₆F₆NPRu requires C, 36.12; H, 3.73%. ¹H NMR (δ, acetone-d₆, 20 °C): 6.11–5.88 (m, 5H, Ph), 5.40 (s, 5H, Cp), 2.94 (s, 6H, NMe₂). ¹³C{¹H} NMR (δ, acetone-d₆, 20 °C): 127.6 (1C, Ph¹), 83.4 (2C, Ph^{2,6}), 80.6 (1C, Ph⁴), 78.0 (5C, Cp), 68.0 (2C, Ph^{3,5}), 39.2 (2C, NMe₂).

[RuCp(μ₃-dapy)]₂(PF₆)₂ (**11**). To a solution of **1** (300 mg, 0.691 mmol) in acetone (10 mL) apy (66 μL, 0.691 mmol) was added. After the mixture was stirred at room temperature for 10 min, air was bubbled through the solution for 5 min, whereupon the colour changed from yellow to dark green. After

stirring for 10 h the solvent was removed under vacuum, the resulting green solid was collected on a glass frit and washed twice with pentane (10 mL). Yield: 235 mg (84%). Found: C 29.64; H 2.56. C₂₀H₂₀F₁₂N₄P₂Ru₂ requires C, 29.71; H, 2.49%. ¹H NMR (δ, acetone-d₆, 20 °C): 11.75 (br s, 2H, NH), 7.85 (dt, J_{HH1} = 8.03, J_{HH2} = 1.91 Hz, 2H, py⁶), 7.59 (dd, J_{HH} = 4.78, J_{HH2} = 0.57 Hz, 2H, py¹), 7.12 (d, J_{HH} = 8.03 Hz, 2H, py³), 6.87 (ddd, J_{HH1} = 7.36, J_{HH2} = 5.26, J_{HH3} = 0.48 Hz, 2H, py⁵), 6.01 (s, 10H, Cp). ¹³C{¹H} NMR (δ, acetone-d₆, 20 °C): 172.1 (2C, py²), 151.7 (2C, py⁶), 140.7 (2C, py⁴), 120.3 (2C, py³), 118.0 (2C, py⁵), 91.0 (10C, Cp).

[RuCl₂(PPh₃)₂(κ²N,N'-apy)] (**12**). A solution of **4** (300 mg, 0.313 mmol) and apy (30 mg, 0.313 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) was stirred at room temperature for 4 h. After removal of the solvent under reduced pressure, the orange product was washed three times with diethyl ether (45 mL), and dried under vacuum. Yield: 190 mg (77%). Found: C, 62.32; H, 4.52. C₄₁H₃₆Cl₂N₂P₂Ru requires C, 62.28; H, 4.59%. ¹H NMR (δ, DMSO-d₆, 20 °C): 7.54–6.67 (m, 34H, PPh₃, py), 3.89 (s, 2H, NH₂). ¹³C{¹H} NMR (δ, dms-d₆, 20 °C): 160.2 (1C, py¹), 148.1 (1C, py⁶), 137.4 (1C, py⁴), 135.5 (J_{CP} = 9.2 Hz, 6C, Ph¹), 133.7 (J_{CP} = 44.1 Hz, 6C, Ph¹), 133.7 (J_{CP} = 19.8 Hz, 12C, Ph^{2,6}), 129.3 (J_{CP} = 17.0 Hz, 12C, Ph^{3,5}), 112.2 (1C, py³), 108.4 (1C, py⁵). ³¹P{¹H} NMR (δ, DMSO-d₆, 20 °C): 49.9 (PPh₃).

Computational details

All calculations were performed using the Gaussian98 software package on the Silicon Graphics Origin 2000 of the Vienna University of Technology.²² The geometry and energy of the model complexes and the transition states were optimized at the B3LYP level²³ with the Stuttgart/Dresden ECP (SDD) basis set²⁴ to describe the electrons of the Ru atom. For the H, C and N atoms the 6-31g** basis set was employed.²⁵ A vibrational analysis was performed to confirm that the structures of the model compounds have no imaginary frequency. The geometries were optimized without constraints (C₁ symmetry).

X-Ray crystallography

Crystals of **9**, **10** and **11** were obtained by diffusion of diethyl ether into acetone solutions, whereas crystals of **12·CHCl₃** were obtained by diffusion of Et₂O into a CHCl₃ solution. Crystal data and experimental details are given in Table 1. X-ray data were collected on a Bruker Smart CCD area

detector diffractometer (graphite monochromated Mo-K α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, 0.3° ω scan frames, Bruker Kryoflex cooling unit). Corrections for crystal decay and for absorption were applied.²⁶ The structures were solved by direct methods using the program SHELXS97.²⁷ Structure refinement on F^2 was carried out with program SHELXL97.²⁷ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Most hydrogen atoms were inserted in idealized positions and were refined riding with the atoms to which they were bonded. Some crucial hydrogen atoms were refined in x , y and z . Compound 10 contains two crystallographically different, but stereochemically similar formula moieties in the asymmetric unit of a definitely acentric unit cell. In 12-CHCl₃, the solvent is disordered, the composition is idealized, and the solvent was taken into account with procedure SQUEEZE of program PLATON;²⁸ two N-H \cdots Cl(Ru) hydrogen bonds with N \cdots Cl = 3.374(5) Å link each two Ru complexes in pairs.

CCDC reference numbers 205216–205219.

See <http://www.rsc.org/suppdata/DT/b3/b302416d/> for crystallographic data in CIF or other electronic format.

Acknowledgements

Financial support by the "Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung" (Project No. P14681-CHE) is gratefully acknowledged.

References

- 1 E. Rüba, A. Hummel, K. Mereiter, R. Schmid and K. Kirchner, *Organometallics*, 2002, **21**, 4955.
- 2 D.-H. Lee, J. Chen, J. W. Faller and R. H. Crabtree, *Chem. Commun.*, 2001, 213.
- 3 C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson and L. J. Wright, *Organometallics*, 2002, **21**, 4862.
- 4 C. Soria Alvarez, A. D. Bond, D. Cave, M. E. G. Mosquera, E. A. Harron, R. A. Layfield, M. McPartlin, J. M. Rawson, P. T. Wodd and D. S. Wright, *Chem. Commun.*, 2002, 2980.
- 5 R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 791.
- 6 J. A. Cabeza, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 1559, and references therein.
- 7 X. Xu, S. L. James, D. M. P. Mingos, A. J. P. White and D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3783.
- 8 R. H. Fish, H.-S. Kim and R. H. Fong, *Organometallics*, 1991, **10**, 770.
- 9 (a) B. Chaudret and F. A. Jalon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 711; (b) B. Chaudret, F. A. Jalon, M. Perez-Manrique, F. Lahoz, F. J. Plou and R. Sanchez-Delgado, *New J. Chem.*, 1990, **14**, 331.
- 10 R. H. Fish, H. S. Kim and R. H. Fong, *Organometallics*, 1989, **8**, 1375.
- 11 A. D. Hunter, L. Shilliday, W. S. Furey and M. J. Zaworotko, *Organometallics*, 1992, **11**, 1550.
- 12 J.-P. Djukic, F. Rose-Munch, E. Rose and J. Vaissermann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 1295.
- 13 E. Rüba, K. Mereiter, R. Schmid, V. N. Sapunov, K. Kirchner, H. Schottenberger, M. J. Calhorda and L. F. Veiros, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 3948.
- 14 For related amino and amido carbene complexes see: (a) C. M. Standfest-Hauser, K. Mereiter, R. Schmid and K. Kirchner, *Organometallics*, 2002, **21**, 4893; (b) C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid and K. Kirchner, *Organometallics*, 1998, **17**, 827.
- 15 (a) M. Nishio, H. Matsuzaka, Y. Mizobe and M. Hidai, *Organometallics*, 1996, **15**, 965, and references therein; (b) Y. Takagi, H. Matsuzaka, Y. Ishii and M. Hidai, *Organometallics*, 1997, **16**, 4445.
- 16 Y. Watanabe, Y. Morisaki, T. Kondo and T. Mitsudo, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 4214.
- 17 D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, New York, 3rd edn., 1988.
- 18 T. P. Gill and K. R. Mann, *Organometallics*, 1982, **1**, 485.
- 19 E. Rüba, W. Simanko, K. Mauthner, K. M. Soldouzi, C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid and K. Kirchner, *Organometallics*, 1999, **18**, 3843.
- 20 T. A. Stephenson and G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, **28**, 945.
- 21 K. Mauthner, K. M. Soldouzi, K. Mereiter, R. Schmid and K. Kirchner, *Organometallics*, 1999, **18**, 4681.
- 22 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian 98*, revision A.7; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- 23 (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648; B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **157**, 200; (b) C. Lee, W. Yang and G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- 24 (a) U. Haeusermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, P. Schwerdtfeger and R. M. Pitzer, *Mol. Phys.*, 1993, **78**, 1211; (b) W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 7535; (c) T. Leininger, A. Nicklass, H. Stoll, M. Dolg and P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 1052.
- 25 (a) A. D. McClean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 5639; (b) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650; (c) A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 1033; (d) P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 4377; (e) K. Raghavachari and G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 2457; (f) M. P. McGrath and L. Radom, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 511.
- 26 Bruker, Programs SMART, version 5.054; SAINT, version 6.2.9; SADABS version 2.03; XPREP, version 5.1; SHELXTL, version 5.1. Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2001.
- 27 G. M. Sheldrick, *SHELX97: Program System for Crystal Structure Determination*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- 28 A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2003.

Immobilization, Characterization, and Preliminary Reactivity Studies of Halfsandwich Ruthenium Complexes on Silica

Christina M. Standfest-Hauser¹, Thomas Lummerstorfer¹,
Roland Schmid¹, Karl Kirchner^{1,*},
Helmuth Hoffmann^{1,*}, and Michael Puchberger²

¹ Institute of Applied Synthetic Chemistry, Vienna University of Technology,
A-1060 Vienna, Austria

² Institute of Material Chemistry, Vienna University of Technology, A-1060 Vienna, Austria

Received February 25, 2003; accepted March 24, 2003

Published online August 18, 2003 © Springer-Verlag 2003

Summary. The complexes $[\text{Ru}Cp(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)]\text{PF}_6$ and $[\text{Ru}Cp(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_2]\text{PF}_6$ were obtained in good yields by treatment of $[\text{Ru}Cp(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ with 1 and 2 equivs of $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$. Both free $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ and the two complexes were grafted onto the surface of powdered silica. The surface coverage was determined independently by ^{31}P solid state NMR and IR spectroscopy. IR data revealed that for $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ and the complexes 52, 52, and 18 molecules, respectively, were immobilized per 100 nm² of SiO_2 surface. Similar values were obtained from ^{31}P MAS NMR measurements. With the immobilized first complex the catalytic redox isomerization of allyl alcohol to propanal has been studied by means of IR spectroscopy and ^1H NMR spectroscopy showing the quantitative formation of aldehyde. While in the first cycle satisfactory turnover numbers were achieved, the subsequent cycles showed only low conversions to aldehyde presumably due to decomposition of the complex. The immobilized second complex was catalytically inactive.

Keywords. Ruthenium complexes; Immobilization; Alkylsiloxane monolayers; Surface confined catalysts.

Introduction

Immobilization of organometallic compounds on solid substrate surfaces offers a number of interesting and useful applications and has been the subject of numerous

* Corresponding authors. E-mails: kkirch@mail.zserv.tuwien.ac.at (K. K.), hhoffman@email.tuwien.ac.at (H. H.)

studies [1]. Apart from the fundamental interest in the structure and properties of surface-confined metal complexes and their reactivity in this 'frozen' state compared to the conventional environment of a homogeneous solution, several technological applications such as nonlinear optical materials [2], nanolithographic masks of organic-organometallic block copolymers [3], or covalently bonded, supported transition metal catalysts [4] have been discovered and have urged combined efforts of classical organometallic research with surface chemistry and surface analysis.

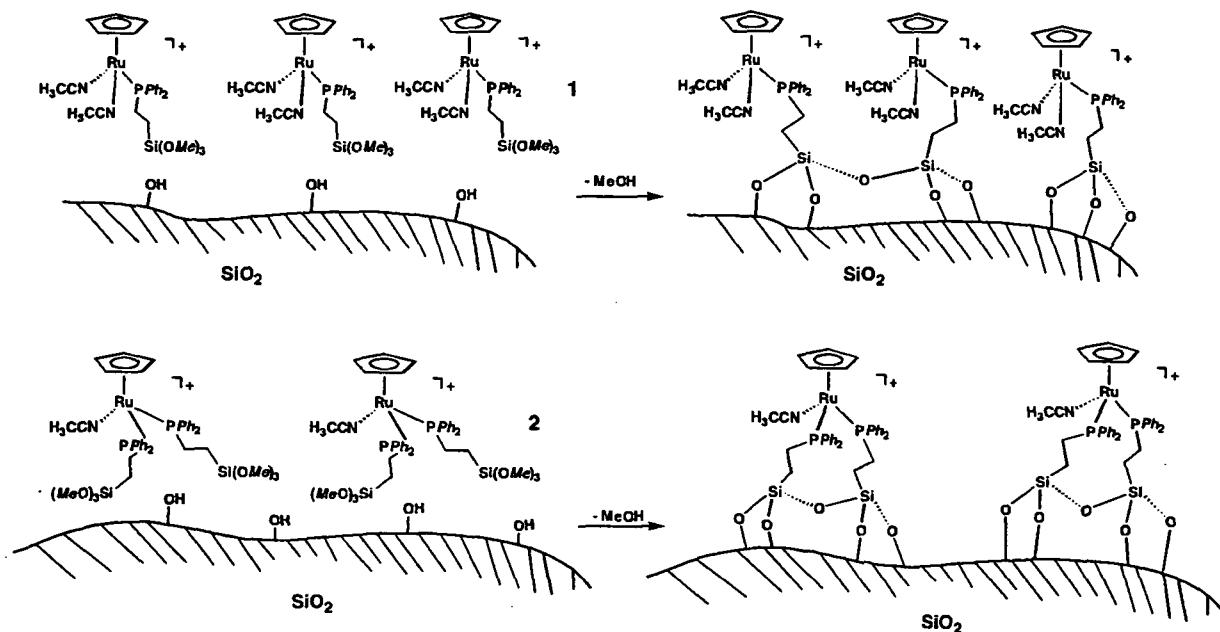
The ultimate goal of immobilizing a reactant on a solid support is to gain control over the local concentration, the geometric orientation, and the molecular structure of a reactive species and to be able to tune its reactivity to specific, practical demands. One of the most successful strategies to anchor molecules on surfaces in a controlled and uniform orientation is based on the self-assembly process [5], where bifunctional, α, ω -disubstituted hydrocarbons $X-(CH_2)_n-Y$ are adsorbed from dilute solutions *via* a surface anchor group $-X$ and form highly ordered, monomolecular films, whose outer surfaces are exclusively comprised of the second functionality $-Y$ [6]. The present study is part of an ongoing effort in our group to exploit these favorable features of self-assembled adsorption for a controlled immobilization of transition metal complexes on solid supports. We have previously investigated a model reaction [7] of the cationic 18-electron Ru complex $[RuCp(\eta^4-C_5H_4O)(L)]^+$, tethered to a silica surface *via* a link ligand $L=Cl_3Si-(CH_2)_{16}-Y$ ($Y=C_5H_4N, CN$), with several tertiary phosphines and have found that in this surface-bound configuration, even strong bases react only with the diene ligand, whereas the metal center, which is the primary target in homogeneous solution, appears to be inaccessible on the surface due to the rigid, densely-packed molecular environment. In the present study, we have chosen a catalytically active model complex $[RuCp(CH_3CN)_2(PR_3)]^+$ which has been shown to catalyze the redox isomerization of allyl alcohols to aldehydes in homogeneous solution with high efficiency and high yields [8]. Both the basicity and the size of the phosphine ligand PR_3 were found to strongly influence the reaction pattern. Immobilization of this complex on silica *via* a ω -trialkoxy-silyl-ligand $Ph_2PCH_2CH_2Si(OMe)_3$ was therefore expected to have a similar strong effect on the reaction rates and product distributions. Using a combination of FT-IR and NMR techniques for solid and liquid samples, we have attempted to a) elucidate the structure and packing density of the adsorbed catalyst, b) characterize the rate of the allyl alcohol isomerization, and c) assess the possibility of recycling and reusing the immobilized catalyst.

Results and Discussion

Synthesis and Immobilization of $Ph_2PCH_2CH_2Si(OMe)_3$ and Phosphine RuCp Complexes

The complexes $[RuCp(CH_3CN)_2(Ph_2PCH_2CH_2Si(OMe)_3)]PF_6$ (1) and $[RuCp(CH_3CN)(Ph_2PCH_2CH_2Si(OMe)_3)_2]PF_6$ (2) were obtained in 68 and 73% isolated yields by treatment of $[RuCp(CH_3CN)_3]PF_6$ with 1 and 2 equivs of $Ph_2PCH_2CH_2Si(OMe)_3$. Characterization was accomplished by a combination of

Halfsandwich Ruthenium Complexes on Silica



Scheme 1

^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, IR spectroscopy, and elemental analyses. The NMR spectra of these compounds bear no unusual features and it is sufficient to point out that in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **1** and **2** signals at $\delta = 47.5$ and 44.8 ppm are observed.

The ligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ and complexes **1** and **2** were all grafted onto the silica surface according to the simplified reaction Scheme 1.

The surface coverage was determined independently by ^{31}P MAS NMR and IR spectroscopy utilizing internal standards. FT-IR spectroscopy was used to examine the adsorption of the metal complexes on silica (Fig. 1). Characteristic peaks of the non-adsorbed compound are at $\bar{\nu} = 2840\text{ cm}^{-1}$ (symmetric C–H stretch of the Si–OMe groups) and at 2280 and 2271 cm^{-1} assignable to $\bar{\nu}(\text{CN})$ of **1** and **2**. A further sharp band occurs at 1438 cm^{-1} which may be assigned either to one of the two $\bar{\nu}(\text{C–C})$ of the phenyl substituents or the $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ -vibration of the phosphine moiety of the complexes [9]. These vibrations can be also detected in the spectra of the loaded silica providing evidence for the successful anchoring of **1** and **2** on the support material. The CH-region of the loaded silica shows no absorbance of the SiOMe groups indicating a high extent of hydrolysis of the methoxy-groups. Values for the surface coverage of $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$, complexes **1** and **2** are $52 (8.63 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/m}^2)$, $52 (8.63 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/m}^2)$, and 18 molecules $(2.99 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/m}^2)$ per 100 nm^2 of SiO_2 surface. Comparable values were obtained from single pulse ^{31}P solid state NMR spectroscopy revealing that 39 , 66 , and 13 molecules of $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ and complexes **1** and **2** were immobilized per 100 nm^2 of SiO_2 surface. The ^{31}P -CP/MAS NMR spectra of free and immobilized **1** and **2** are shown in Fig. 2. These data correspond well to the solution chemical shifts (see Exp.).

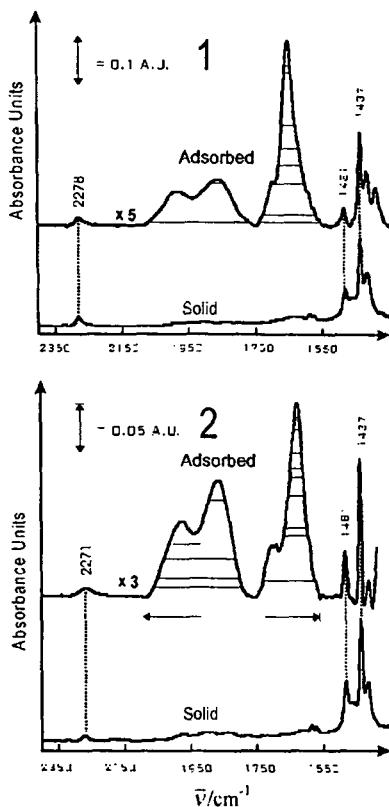


Fig. 1. IR spectra of **1** and **2** in the solid reference state (bottom) and adsorbed on silica (top); the hatched bands represent SiO_2 vibrations

The following conclusions can be drawn from these results: a) The surface coverage is determined primarily by the size of the phosphine ligand, as indicated by the fact that the coverages of the isolated ligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ and **1** are essentially the same. Complex **2**, on the other hand, yields a coverage of only about 30% of complex **1**. b) The surface coverage of unsubstituted, long-chain hydrocarbon films obtained by adsorption of octadecyltrimethoxysilane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OMe})_3$, for example, is on the order of 500 molecules per 100 nm^2 of silica surface [10], which is about one order of magnitude higher than the phosphine-substituted compounds in this study. Thus, the larger cone angle of the phosphine group in diphenylalkylphosphines Ph_2PR appears to prevent a dense packing and interlocking of the alkyl groups as in unsubstituted hydrocarbon films. However, the coverages achieved here are still about a factor of 5–10 higher than literature results with comparable complexes such as $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$, $\text{Ru}(\text{CO})_4$ [9] or $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ [4c].

*Redoxisomerization of Allyl Alcohol to Propanal Catalyzed by Immobilized **1***

Recently *Kulawiec* and *Trost* have shown [11] that the isomerization of allyl alcohols to the corresponding aldehyde is catalyzed by $\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ in the presence

Halfsandwich Ruthenium Complexes on Silica

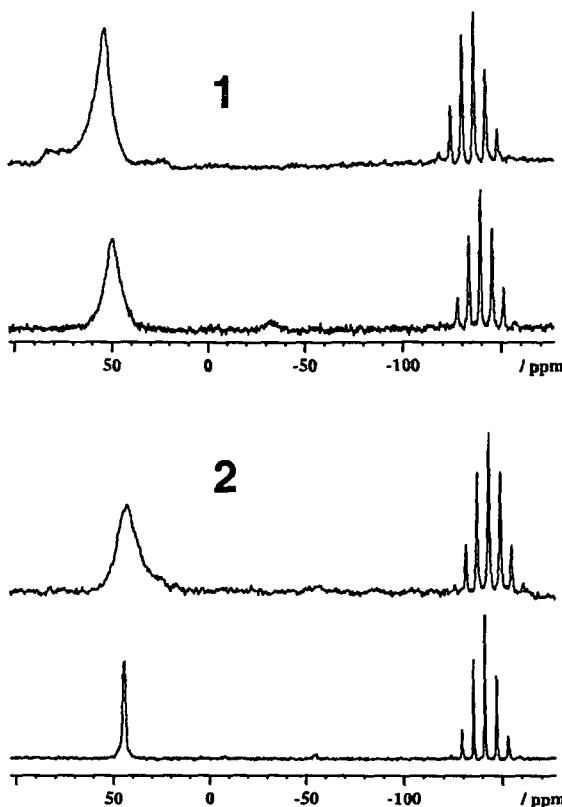


Fig. 2. ^{31}P -CP/MAS NMR spectra of **1** and **2** in the solid reference state (bottom) and adsorbed on silica (top)

of NH_4PF_6 . Since the catalyst is substitutionally inert, high temperatures (typically 100°C in dioxane as the solvent) and high concentrations of both a chloride scavenger (10 mol%) as well as the catalyst (5 mol%) have been used. We have improved this process by utilizing the cationic complex $[\text{RuCp}(\text{PR}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ($\text{R} = \text{Me, Ph, Cy}$) [8]. Here we investigate the isomerization of allyl alcohol to propanal catalyzed by immobilized **1** and **2** by means of IR spectroscopy and ^1H NMR spectroscopy.

Treatment of immobilized **1** (2 mg, 2.05 mol% of pre-catalyst) with allyl alcohol in fluorobenzene at 60°C affords quantitatively propanal as monitored *in situ* by IR spectroscopy (Fig. 3). The decreasing OH-peak of the allyl alcohol and the increasing peak at $\bar{\nu} = 2714 \text{ cm}^{-1}$ (one of the two CH-peaks of the CHO-group of the emerging aldehyde) were periodically monitored by IR spectroscopy. The $\bar{\nu}(\text{CO})$ stretching frequency of propanal could not be used for monitoring the isomerization process since this signal was superimposed by the intensive Si–O stretching frequencies of SiO_2 (see Fig. 1, hatched bands). After each reaction cycle, the reactant solution was removed by syringe. The catalyst was dried and recovered by purging N_2 through the cell for 15 minutes. As shown in Fig. 3, only the first cycle exhibits satisfactory turnover numbers of allyl alcohol. The second and third cycles show only low conversions to aldehyde while a decrease of the

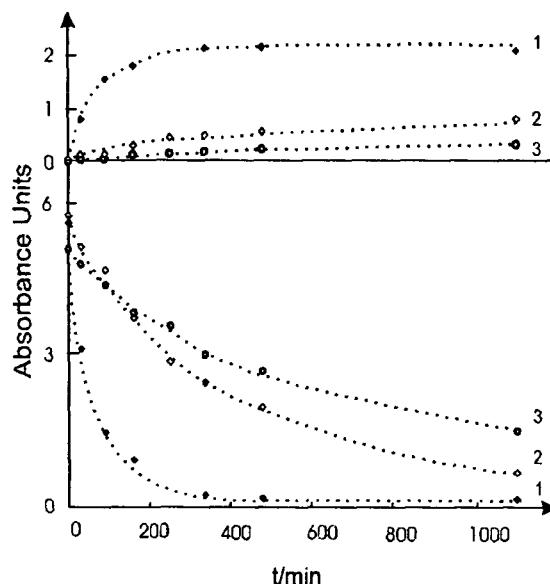


Fig. 3. Band intensities of $\bar{\nu}(\text{OH})$ at 3620 cm^{-1} (bottom) and of $\bar{\nu}(\text{CH})$ at 2714 cm^{-1} (top) for the isomerization of allyl alcohol to propanal as a function of reaction time; the labels 1, 2, and 3 represent three consecutive reaction cycles with freshly prepared reactant solution in contact with the recovered catalyst

OH-band of allyl alcohol is still observed. A side reaction of allyl alcohol with the substrate SiO_2 could be excluded from measurements of pure SiO_2 (without catalyst) in contact with allyl alcohol in fluorobenzene, which did not show any spectral changes with time. The adsorbed catalyst after 3 reaction cycles showed the same intensity for the $\bar{\nu}(\text{C}-\text{C})/\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ -vibration at $\bar{\nu} = 1438\text{ cm}^{-1}$ as the initial, freshly adsorbed catalyst. Likewise, the ^{31}P -CP/MAS NMR spectrum of the recycled catalyst was identical with that of freshly immobilized **1**. Thus, leaching of the catalyst appears to be unlikely but cannot be conclusively ruled out. The $\bar{\nu}(\text{CN})$ peak at $\bar{\nu} = 2280\text{ cm}^{-1}$, however, disappeared after the first reaction cycle suggesting that the catalyst may be converted into another species, which no longer catalyzes the reduction of allyl alcohol to propanal, but still converts allyl alcohol to some unknown product concomitant with loss of the hydroxyl group. The reason for this behavior, however, remains unclear.

The same reaction has been also performed with immobilized **1** (80 mg, 0.15 mol% of pre-catalyst) in neat allyl alcohol (1 cm^3) at 70°C for 24 h. The formation of propanal was monitored by ^1H NMR spectroscopy revealing that after 30 min, 3, 6, and 24 h approximately 2, 18, 46, and 100% of propanal were formed. There was no evidence for other side products. The catalyst was recovered by removal of the solvent, drying under vacuum, and washing with *n*-pentane and the next catalytic cycle was performed under the same reaction conditions. However, ^1H NMR spectroscopy showed that only 8% of allyl alcohol was converted to propanal. In subsequent cycles the solid sample exhibited no longer any catalytic activity.

Halfsandwich Ruthenium Complexes on Silica

Finally, it has to be noted that immobilized **2** was inactive for the redoxisomerization of allyl alcohol and no propanal could be detected.

Conclusion

In the present contribution mono- and bisphosphine complexes of the types $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)]\text{PF}_6$ (**1**) and $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_2]\text{PF}_6$ (**2**) were prepared and subsequently immobilized on SiO_2 . This was achieved under mild conditions with a high surface coverage. The structure and packing density of the adsorbed complexes could be determined by two independent methods *viz* ^{31}P MAS NMR and IR spectroscopy. Immobilized **1** and **2** and were tested as catalysts for the redoxisomerization of allyl alcohol to propanal. Whereas with **1** quantitative conversion was achieved in the first run, decomposition of the catalyst occurred in subsequent reaction cycles with concomitant loss of catalytic activity. In contrast to immobilized **1**, complex **2** was catalytically inactive.

Experimental

General

All manipulations were performed under an inert atmosphere of N_2 or Ar by using Schlenk techniques and a glove box. All chemicals were standard reagent grade and used without further purification. The solvents were purified according to standard procedures [12]. The deuterated solvents were dried over 4 Å molecular sieves. $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ and $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ were prepared according to Refs. [13, 14]. All experiments were carried out with Merck silica (specific surface area $388 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$). The silica was treated in an UV-cleaning chamber prior to use to remove adsorbed organic impurities but was not dried at elevated temperatures. The complexes gave satisfactory C and H elemental analyses.

Liquid-State NMR and IR Spectroscopy

^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded on a Bruker Avance-250 spectrometer operating at 250.13, 62.86, and 101.26 MHz and were referenced to SiMe_4 and H_3PO_4 (85%). Infrared spectra were recorded on Mattson RS-10000 and Perkin-Elmer 16PC FT-IR spectrometers.

Solid-State NMR Spectroscopy

All ^{31}P NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 spectrometer (standard bore), equipped with a 4 mm broad-band MAS probehead and ZrO_2 rotors. The rotational speed for all experiments was 12 kHz. Phosphorous spectra were referenced with respect to 85% H_3PO_4 (aq) by setting the ^{31}P NMR peak of solid PPH_3 to -7.0 ppm. ^{31}P -CP/MAS spectra (cross polarization with magic angle spinning) were measured with a contact time of 3 ms and a relaxation delay of 6 s. Quantitative measurements were done by ^{31}P single pulse experiments with a relaxation delay time of 120 s.

Synthesis of $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)]\text{PF}_6$ (**1**)

A solution of $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (0.100 g, 0.230 mmol) and 1 equiv of $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ (0.077 g, 0.230 mmol) in 5 cm³ of CH_2Cl_2 was stirred for 2 h at room temperature. Upon removal of the solvent under reduced pressure, a yellow compound was obtained which was collected on a glass frit, washed with petroleum ether, and dried under vacuum. Yield 0.109 g (68%); ^1H NMR (acetone-d₆,

20°C): δ = 7.66–7.40 (m, 10H, PPh_2), 4.53 (s, 5H, Cp), 3.53 (s, 9H, $\text{Si}(\text{OMe})_3$), 2.70–2.55 (m, 2H, PCH_2CH_2), 2.38 (d, J_{PH} = 1.42 Hz, 6H, $\text{NC}-\text{CH}_3$), 0.71–0.53 (m, 2H, PCH_2CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 , 20°C): δ = 132.2 (d, J_{PC} = 40.4 Hz, Ph¹), 132.9 (d, J_{PC} = 10.1 Hz, Ph^{2, 6}), 130.4 (d, J_{PC} = 2.8 Hz, Ph⁴), 128.9 (d, J_{PC} = 9.7 Hz, Ph^{3, 5}), 128.6 (s, $\text{NC}-\text{CH}_3$), 22.9 (d, J_{PC} = 22.9 Hz, PCH_2CH_2), 76.5 (d, J_{CP} = 1.84 Hz, Cp), 50.4 (d, J_{PC} = 1.8 Hz, $\text{Si}(\text{OMe})_3$), 4.00 (d, J_{PC} = 2.76 Hz, PCH_2CH_2), 3.2 (d, J_{PC} = 0.9 Hz, $\text{NC}-\text{CH}_3$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 , 20°C): δ = 47.5 (PPh_2), –146.5 ($^1J_{PF}$ = 707.9 Hz, PF_6); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2280 cm^{-1} (CN).

Synthesis of $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_2]\text{PF}_6$ (2)

This complex has been obtained analogously to 1 utilizing 0.1 g of $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (0.230 mmol) and 0.154 g of $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ (0.460 mmol). Yield 0.173 g (73%); ^1H NMR (acetone- d_6 , 20°C): δ = 7.61–7.21 (m, 20H, PPh_2), 4.76 (s, 5H, Cp), 3.47 (s, 18H, $\text{Si}(\text{OMe})_3$), 2.53 (s, 3H, $\text{NC}-\text{CH}_3$), 2.28–2.09, 1.86–1.76 (m, 4H, PCH_2CH_2), 0.45–0.26 (m, 4H, PCH_2CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 , 20°C): δ = 137.1 (m, Ph), 134.5 (m, Ph), 132.8 (m, Ph), 130.6 (s, Ph), 130.2 (s, Ph), 129.6 (s, $\text{NC}-\text{CH}_3$), 128.9 (m, Ph), 82.3 (d, J_{PC} = 0.5 Hz, Cp), 50.4 (s, $\text{Si}(\text{OMe})_3$), 21.9 (t, $^1J_{PC}$ = 11.3 Hz, PCH_2CH_2), 4.6 (t, $^2J_{PC}$ = 3.2 Hz, PCH_2CH_2), 3.8 (s, $\text{NC}-\text{CH}_3$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 , 20°C): δ = 44.8 (PPh_2), –143.0 ($^1J_{PF}$ = 707.7 Hz, PF_6); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2271 cm^{-1} (CN).

Immobilization of $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$, 1, and 2

The phosphine ligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ as well as complexes 1 and 2 were immobilized by rigorously stirring a suspension of SiO_2 and an appropriate amount of ligand or complex (typically 280 mmol of substrate per 250 mg of SiO_2) in 20 cm^3 of toluene under dry N_2 for 24 h at room temperature. The solid was separated by centrifuging. Upon removal of the supernatant, the silica was washed several times with dry CH_2Cl_2 and again centrifuged. The samples were dried under vacuum at room temperature for 24 h and characterized by means of ^{31}P -CP/MAS NMR: signals at –14.7, 49.1, and 39.9 ppm for immobilized $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$, 1, and 2.

The surface coverage was determined by two independent methods. *Method A*. An IR-calibration curve was generated by mixing weighted amounts of the respective complex and silica in order to simulate silica with different surface coverages. IR-spectra were then obtained by mixing these powders with KBr and pressing them into disks containing 5.6 w/w% of the calibration mixture. The $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ -vibration of the phosphine group of the complex was integrated and the peak area as a function of surface coverage was determined. The liquid phosphine ligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ was polymerised in 5 w/w% HCl, filtered off, and dried *in vacuo* prior to use. Values for the surface coverage for $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$, 1, and 2 are 52 molecules/100 nm^2 ($8.63 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²), 52 molecules/100 nm^2 ($8.63 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²), and 18 molecules/100 nm^2 ($2.99 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²).

Method B. The surface coverage was determined by means of ^{31}P MAS NMR spectroscopy integrating the ^{31}P signals of mixtures of the surface-immobilized compounds together with a weighted amount of $[\text{NBu}_4^+]\text{PF}_6^-$ for the free ligand and $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ for complexes 1 and 2 as a standard utilizing single pulse experiments with a pulse delay of 120 s. The integral of the ^{31}P signal of PF_6^- counterion in 1 and 2 has been set to unity. Values for the surface coverage for $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$, 1, and 2 are 39 molecules/100 nm^2 ($6.43 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²), 66 molecules/100 nm^2 ($11.00 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²), and 13 molecules/100 nm^2 ($2.18 \cdot 10^{-4}$ mmol/m²).

Redoxisomerization of Allyl Alcohol to Propanal Catalyzed by Immobilized 1

Method A. Allyl alcohol was dissolved in fluorobenzene (1 v/v% solution) to provide IR-transmittance of the sample. The reaction was monitored between CaF_2 -plates separated by a 0.2 mm teflon spacer. Upon addition of 2 mg of immobilized 1 (corresponds to *ca.* 2.05 mol% of pre-catalyst) and 180 mm^3 of allyl alcohol in fluorobenzene a start spectrum was recorded. The reactant solution was heated to

Halfsandwich Ruthenium Complexes on Silica

60°C and additional spectra were recorded after defined intervals. All spectra were referenced against neat fluorobenzene. The changes in the IR spectra were used to monitor the conversion of allyl alcohol to propanal by integration of the decreasing OH-peak of allyl alcohol and the increasing peak at $\bar{\nu} = 2714 \text{ cm}^{-1}$ (one of the two CH-peaks of the CHO-group of the emerging aldehyde). After each reaction cycle, the reactant solution was removed by syringe. The catalyst was dried and recovered by purging N₂ through the cell for 15 minutes. The cell was refilled with fresh dilute solution of allyl alcohol and the next catalytic cycle was performed.

Method B. A suspension of 80 mg of immobilized 1 (corresponds to *ca.* 0.15 mol% of pre-catalyst) in 1 cm³ of neat allyl alcohol was stirred in a *Schlenk* tube at 70°C for 24 h. After that a ¹H NMR spectrum was recorded revealing the quantitative formation of propanal. The catalyst was recovered by removal of the solvent, drying under vacuum, and washing with *n*-pentane and the next catalytic cycle was performed. ¹H NMR spectroscopy showed that only 8% of allyl alcohol had been converted to propanal. In subsequent cycles the solid sample exhibited no longer catalytic activity. Under the same reaction conditions, immobilized 2 was catalytically inactive and no propanal could be detected even after prolonged reaction times.

Acknowledgements

Financial support by the "Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung" is gratefully acknowledged (Projects No. P14681-CHE and P12769-CHE).

References

- [1] Hartley FT (1985) Supported Metal Complexes, Reidel, Dordrecht, The Netherlands
- [2] a) Li D, Ratner MA, Marks TJ, Zhang C, Yang J, Wong GK (1990) *J Am Chem Soc* **112**: 7389; b) Nystrom MJ, Wessels BW, Studebaker DB, Marks TJ, Lin WP, Wong GK (1995) *Appl Phys Lett* **67**: 365
- [3] a) Manners I *Chem Commun* (1999) 857; b) Resendes R, Massey JA, Dorn H, Power KN, Winnik MA, Manners I *Angew Chem Int Ed* (1999) **38**: 2570; c) Lammertink RGH, Hempenius MA, Van Den Enk JE, Chan VZH, Thomas EL, Vansco GJ (2000) *Adv Mater* **12**: 98
- [4] a) Pertucci MGL, Kakkar AK (1995) *J Chem Soc Chem Commun* 1577; b) Miessner H, Richter K (1998) *Angew Chem Int Ed* **37**: 117; c) Merckle C, Haubrich S, Blümel J (2001) *J Organomet Chem* **627**: 44; d) Sandee AJ, Reek JNH, Kamer PCJ, van Leeuwen PWNM (2001) *J Am Chem Soc* **123**: 8468; e) Kakkar AK (2002) *Chem Rev* **102**: 3579
- [5] Ulman A (1996) *Chem Rev* **96**: 1533
- [6] a) Bain CD, Evall J, Whitesides GM (1989) *J Am Chem Soc* **111**: 7155; b) Balachander N, Sukenik C (1990) *Langmuir* **6**: 1621; c) Kurth DG, Bein T (1993) *Langmuir* **9**: 2965; d) Vallant T, Kattner J, Brunner H, Mayer U, Hoffmann H (1999) *Langmuir* **15**: 5339
- [7] Vallant T, Simanko W, Brunner H, Mayer U, Hoffmann H, Schmid R, Kirchner K (1999) *Organometallics* **18**: 3744
- [8] Slugovc C, Rüba E, Schmid R, Kirchner K (1999) *Organometallics* **18**: 4230
- [9] Liu DK, Wrighton MS, McKay DR, Maciel GE (1984) *Inorg Chem* **23**: 212
- [10] Peanasky J, Schneider HM, Granick S (1995) *Langmuir* **11**: 953
- [11] (a) Trost BM, Kulawiec RJ (1993) *J Am Chem Soc* **117**: 7809; (b) Trost BM, Kulawiec RJ (1991) *Tetrahedron Lett* **32**: 3039
- [12] Perrin DD (1988) *Armarego WLF Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed, Pergamon, New York
- [13] Gill TP, Mann KR (1982) *Organometallics* **1**: 485
- [14] Allum KG, Hancock RD, Howell IV, McKenzie S, Pitkethly RC, Robinson PJ (1975) *J Organomet Chem* **87**: 203

DI Christina Standfest-Hauser
Liebhartsgasse 4/5
A-1160 Wien

Telefon: 0043-1-58801-15343
Fax 0043-1-58801-15399
E-mail cstand@mail.zserv.tuwien.ac.at

Christina Maria Standfest-Hauser

Persönliche Informationen

Nationalität: Österreich

geboren am 1.Juni 1973 in Linz/OÖ

Sprachkenntnisse: Englisch (fließend), Französisch

Familienstand: verheiratet

Ausbildung

Dissertation am Institut für Angewandte Synthesechemie/Metallorganische Chemie, Februar 2001-Oktober 2003

Forschungsaufenthalt an der Universität Cadiz, Spanien
September 2002

Vertragsassistent am Institut seit September 2001

2. Diplomprüfung (mit Auszeichnung), Jänner 2001

Diplomarbeit "Rutheniumkatalysierte Transferhydrierung von Ketonen",
Institut für Anorganische Chemie/Abteilung für Metallorganische Chemie,
Jänner 2000-Jänner 2001

1. Diplomprüfung, Juni 2000

Studium Technische Chemie, Studienzweig Anorganische Chemie und
Technologie, Oktober 1991

Matura (mit Auszeichnung), Juni 1991

Neusprachliches Gymnasium, 1983-1991