

DISSERTATION

**OXIDATIVE ADDITIONEN AN KATIONISCHEN
RUTHENIUMCYCLOPENTADIENYL-
HALBSANDWICH-KOMPLEXEN**

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

Fakultät für Technische Chemie

von

DI Eva Becker

Matr. Nr. 9025847

Volksbadgasse 46-48

2700 Wiener Neustadt

Wien, am 20. Oktober 2004



Kurzfassung

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuer Cyclopentadienyl-Ruthenium-Komplexe durch oxidative Additionen an kationische Komplexe vom Typ $[\text{RuCp}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{PR}_3, \text{SbR}_3$). Im ersten Teil der Arbeit wurde das Reaktionsverhalten der oben genannten Ausgangsverbindungen bei der Umsetzung mit verschiedenen Alkinen und Diinen durch Variation der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Substituenten sowie der Phosphin- und Stibin-Koliganden systematisch untersucht. Ein zentraler Aspekt dabei war die Isolierung bzw. Charakterisierung der bei diesen oxidativen Kupplungsreaktionen auftretenden Intermediate. Die im ersten Reaktionsschritt gebildeten, reaktiven Metallacyclopentatrien-Komplexe können in Abhängigkeit von Substrat und Ligand zu verschiedenen Umlagerungsprodukten führen. Bei Einsatz der Monophosphinkomplexe entstehen durch intramolekularen nukleophilen Angriff des Phosphins an einem der beiden Carbenkohlenstoffe des Metallazyklus Allylcarben-Komplexe. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Reaktionsweg auch bei Verwendung des bifunktionellen Alkins 5-Hexinsäurenitril gegenüber der Ausbildung eines analogen Azametallazyklus bevorzugt ist, der in der Literatur als Intermediat bei Übergangsmetallkatalysierten Pyridinsynthesen genannt wird.

Die Reaktion der Ausgangsverbindungen mit dem sterisch anspruchsvollen, internen Diin 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin zeigt die unterschiedliche Reaktivität der Ausgangsverbindungen. Die Umsetzung mit $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ führt durch Substitution der hemilabil gebundenen Acetonitrilmoleküle zur η^6 -Koordination eines Phenylsubstituenten. Mit Trimethylphosphin als Koligand wird erwartungsgemäß den Allylcarben-Komplexen erhalten, die sterisch anspruchsvolleren Phosphine PR_3 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) lassen eine Koordination des Diins nicht zu.

$[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{SbR}_3)]^+$ reagiert mit 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin zum mesomeriestabilisierten Ruthenacyclopentatrien-Komplex $[\text{CpRu}(\text{C}=\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{CH}_2)_4)(\text{SbPh}_3)]^+$. Mit 2,8-Decadiin ist dieses Biscarben nur als Zwischenprodukt nachweisbar, da es durch intramolekulare 1,2-H-Wanderung in das Butadienylcarben umgelagert wird. Mithilfe von NMR-Untersuchungen konnte ein Vorschlag für diesen Mechanismus formuliert werden, dessen Richtigkeit mit DFT-Rechnungen belegt wurde. Bei Verwendung α -alkylsubstituierter Alkine entstehen ebenfalls Butadienylcarbene, die in weiteren Umlagerungsschritten zu η^3 -Allyl-Vinyl-, η^3 -Allyl-Acyl- bzw. η^3 -Butadienyl-Komplexen reagieren.

Setzt man anstelle der Monodentatkomplexe $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{ER}_3)]\text{PF}_6$ den Cp-P-Heterobidentat-Komplex $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ bzw. die chiralen Derivate $[(\text{S})\text{-Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ und $[(\text{S})\text{-Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Cy})\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ mit terminalen Alkinen ohne α -H um, kommt es zu einer bemerkenswerten Änderung des Reaktionsverhaltens. Diese Komplexe reagieren mit drei Äquivalenten $\text{HC}\equiv\text{CR}'$ ($\text{R}' = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_9, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}, \text{Ferrocenyl (Fc)}$) in einer ungewöhnlichen $[2+2+1]$ -Cycloaddition zu $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^1\text{C-CH-}\eta^4\text{-C}_5\text{R}'_3\text{H}_2)]^+$, $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^1\text{C-CH-}\eta^4\text{-C}_5\text{R}'_3\text{H}_2)]^+$ und $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Cy})\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^1\text{C-CH-}\eta^4\text{-C}_5\text{R}'_3\text{H}_2)]^+$, wobei in allen Fällen jeweils nur ein Stereoisomer entsteht. Für diese Cyclotrimerisierung wurde ein Mechanismus

vorgeschlagen, der sich auf DFT/B3LYP-Berechnungen stützt und durch experimentelle Daten von 2D-Tieftemperatur-NMR-Experimenten untermauert wird.

Die heterobifunktionellen Ausgangsverbindungen werden auch in katalytischen [2+2+2]-Cyclotrimerisierungsreaktionen mit den aktivierten Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CR}'$ ($\text{R}' = \text{COOMe}, \text{COOEt}, \text{COMe}$) eingesetzt, wobei zwar vollständiger Umsatz zu den trisubstituierten Benzolderivaten, aber wider Erwarten keine Regioselektivität zu beobachten ist.

Um das Reaktionsverhalten analoger Eisen(II)-Verbindungen zu untersuchen, wurde $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPH}_2)(\text{CO})\text{Br}]$ als Precursorkomplexe synthetisiert und unter photochemischen Bedingungen zu $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPH}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ umgesetzt. Bei der Umsetzung mit Alkinen kann allerdings kein Produkt isoliert werden.

Durch oxidative Addition von Dialkyldisulfiden und -diseleniden an $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ werden erstmals dinukleare Ru(III)/Ru(III)-Komplexe vom Typ $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-SR})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{RuCp}]^{2+}$ in quantitativen Ausbeuten zugänglich gemacht. Am Beispiel von 2-Aminopyridin, Bis(diphenylphosphino)methan und Kaliumbromid kann gezeigt werden, dass diese Verbindungen unter milden Bedingungen mit Mono- und Bidentat-Liganden unter Substitution der Acetonitril-Liganden reagieren. Die Umsetzung mit Thiolen führt zu dreifach thiolatgebrückten, kationischen Dimeren, die im Fall des unsymmetrischen Isomers selbst als Ligand fungieren und auf diese Weise Cluster bilden können.

Im Zuge dieser Arbeit wurden zahlreiche bisher nicht bekannte Ruthenium-Cyclopentadienyl-Komplexe hergestellt und mittels Kernresonanz-, Infrarotspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Bei den oxidativen Kupplungsreaktionen von Alkinen wurden für die verschiedenen Reaktionswege Mechanismen mittels DFT-Rechnungen ausgearbeitet, die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten stehen. Zudem wurden Synthesen für Fe(II)- und dinukleare Ru(III)-Komplexe entwickelt, die künftig als neue Ausgangsverbindungen für stöchiometrische und katalytische Reaktionen dienen können.

1. ALLGEMEINER TEIL	3
<hr/>	
1.1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	3
1.2. OXIDATIVE ADDITION AN DAS METALLZENTRUM	5
1.3. σ -DONOR-LIGANDEN	11
1.3.1. KOMPLEXE MIT DONORSUBSTITUIERTEN CP-LIGANDEN	14
2. SPEZIELLER TEIL	17
<hr/>	
2.1. RUTHENIUM-CP-PRECURSOR	17
2.1.1. DIE AUSGANGSVERBINDUNG	17
2.1.2. $[\text{RUCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{ER}_3]\text{PF}_6$	17
2.2. REAKTION DER RUCP-MONOPHOSPHINKOMPLEXE MIT ALKINEN	20
2.2.1. ALLYLCARBEN VERSUS AZAMETALLAZYKLUS	20
2.2.2. REAKTIONEN MIT 1,8-DIPHENYL-1,7-OCTADIIN	27
2.3. REAKTION DER RUCP-MONOSTIBINKOMPLEXE MIT ALKINEN	31
2.3.1. REAKTION MIT 2,8-DECADIIN – MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN	32
2.3.1.1. Untersuchungen mit isotoopenmarkiertem 2,8-Decadiin- d_6	33
2.3.1.2. DFT-Rechnungen zum Mechanismus	37
2.3.1.3. Reaktion unter basischen Bedingungen	40
2.3.2. REAKTION MIT TERMINALEN ALKINEN	44
2.3.2.1. η^3 -Allyl-Acyl-Komplexe	44
2.3.2.2. η^3 -Butadienyl-Vinyl-Komplexe	48
2.3.3. ZUSAMMENFASSUNG	51
2.4. (PHOSHINOALKYL)CYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE	52
2.4.1. CP-P-BIDENTATLIGANDEN	52
2.4.2. $[\text{RU}(\text{CpCHR}'\text{CHR}'\text{PR}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ -KOMPLEXE	54
2.4.2.1. Die Precursorkomplexe	58
2.4.3. REAKTION MIT ALKINEN	60
2.4.3.1. [2+2+1] Cyclotrimerisierung von Alkinen	62
2.4.3.2. [2+2+2] Cyclotrimerisierung von Alkinen	68
2.4.4. EISEN CP-PHOSPHINKOMPLEXE	70
2.4.4.1. $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CO})\text{X}]$ (X = Cl, Br)	71
2.4.4.2. $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$	74
2.4.5. ZUSAMMENFASSUNG	76
2.5. THIOLAT-GEBRÜCKTE DIRUTHENIUMKOMPLEXE	78
2.5.1. $[\text{CpRU}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-SR})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{RUCp}](\text{PF}_6)_2$	79

2.5.2.	REAKTIONEN MIT DI-(2-PYRIDYL-)DISULFID	83
2.5.3.	REAKTION DER DINUKLEAREN ACETONITRIL-KOMPLEXE MIT DONORLIGANDEN	86
2.5.3.1.	P- und N-Donoren	86
2.5.3.2.	Reaktion mit Kaliumbromid	88
2.5.3.3.	Reaktion mit Thiolen	90
2.5.4.	ZUSAMMENFASSUNG	96

3. EXPERIMENTELLER TEIL **98**

3.1.	ALLGEMEINES	98
3.2.	DFT-RECHNUNGEN	98
3.3.	EINKRISTALLSTRUKTURANALYSEN	99
3.4.	SYNTHESE DER KOMPLEXE	100
3.4.1.	AUSGANGSVERBINDUNGEN	100
3.4.2.	ALLYLCARBENE	100
3.4.3.	REAKTION DER KATIONISCHEN RUCp-KOMPLEXE MIT DIINEN	103
3.4.4.	REAKTION DER MONOSTIBIN-KOMPLEXE MIT ALKINEN	109
3.4.5.	REAKTION VON PHOSPHINOALKYL-Cp-KOMPLEXEN MIT ALKINEN	114
3.4.6.	EISEN(II)-PHOSPHINOALKYL-Cp-KOMPLEXE	122
3.4.7.	THIOLAT-GEBRÜCKTE DIRUTHENIUMKOMPLEXE	124
3.4.7.1.	$[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-ER})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{RuCp}](\text{PF}_6)_2$ (E = S, Se)	124
3.4.7.2.	Oxidative Addition von Di-(2-Pyridyl)-disulfid	126
3.4.7.3.	Reaktion der Ru(III)/Ru(III)-Dimere mit Chelatliganden	127
3.4.7.4.	Neutrale Ru(III)/Ru(III)-Dimere	129
3.4.7.5.	Dreifach Thiolat-gebrückte Ru(III)/Ru(III)-Dimere	130

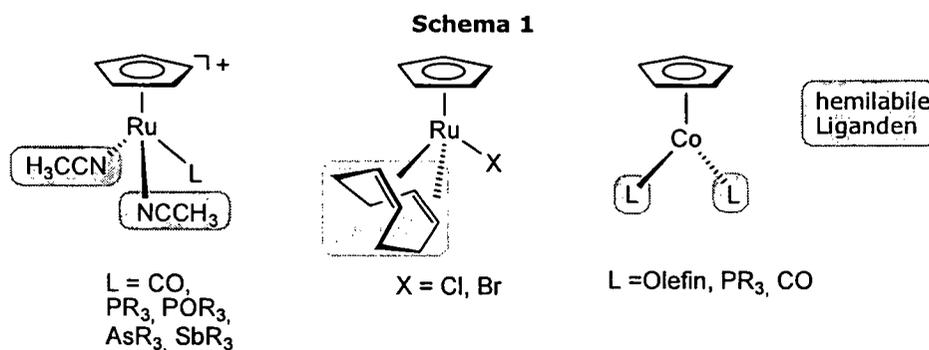
4. ANHANG **132**

4.1.	ABKÜRZUNGEN	132
4.2.	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN	133

1. Allgemeiner Teil

1.1. Einleitung und Problemstellung

Ein Forschungsschwerpunkt in der metallorganischen Chemie liegt in der Übergangsmetallvermittelten Knüpfung von C-C-Bindungen. Potentielle Katalysatoren für diese Reaktionen sind koordinativ ungesättigte oder substitutionslabile Metallkomplexe, die organische Substrate oxidativ addieren können. Kationische Halbsandwich Ruthenium(II)-Komplexe vom Typ $[\text{RuCp}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ($\text{L} = \text{CO}$, tertiäre Phosphine und Phosphite, Arsine und Stibine), die quantitativ aus $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{+1}$ mit stöchiometrischen Mengen des entsprechenden Liganden L erhalten werden, haben sich als effiziente Präkatalysatoren für eine Reihe von stöchiometrischen² und katalytischen³ Umsetzungen erwiesen. Diese Verbindungen verhalten sich wie 14-Elektronenkomplexe - ebenso wie die neutralen Verbindungen $\text{RuCp}(\text{COD})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und $\text{CoCp}(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{CO}$, Olefin, PR_3), die als Katalysatoren für [2+2+2]-Cycloadditionen von Alkinen eingesetzt werden.⁴



Im Gegensatz zu neutralen $\text{Co}(\text{I})$ - und $\text{Ru}(\text{II})$ -Verbindungen kann man kationische Rutheniumkomplexe vom Typ $[\text{RuCp}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ durch gezielte Auswahl des Liganden L sowohl sterisch als auch elektronisch ohne großen Aufwand modifizieren. Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass in Abhängigkeit vom Koliganden L bei der Umsetzung mit Alkinen die verschiedenartigsten Reaktionsprodukte entstehen können. Wie in Schema 2 dargestellt, reicht das Spektrum der möglichen Produkte von Cyclopentadienon-⁵ über Allylcarben-

¹ Gill, T. P.; Mann, K. R. *Organometallics*, **1982**, *1*, 485.

² Rüba, E.; Mereiter, K.; Soldouzi, K. M.; Gemel, C.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Bustelo, E.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **2000**, *19*, 5384.

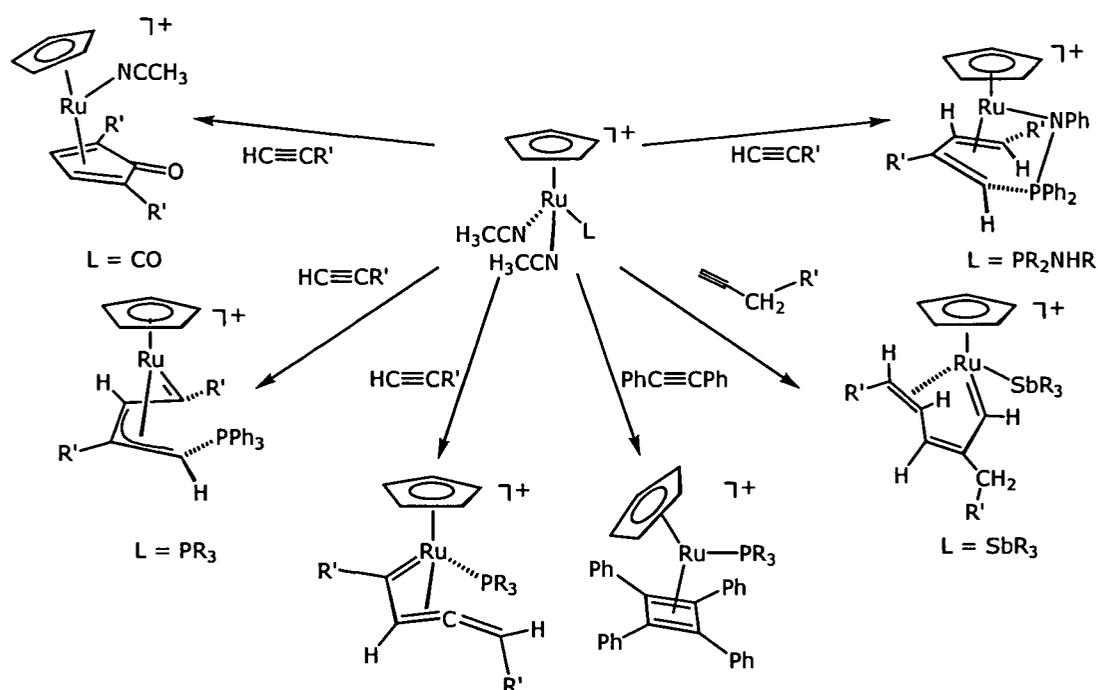
³ a) Slugovc, C.; Rüba, E.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 4230. b) Standfest-Hauser, C.; Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Xiao, L.; Weissensteiner, W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *20*, 2989.

⁴ a) Lautens, M.; Klute, W.; Tam, W. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49. b) Parshall, G. W.; Ittel, S. D. *Homogeneous Catalysis*, 2nd ed.; Wiley: New York **1992**. c) Bönnemann, H.; Brijoux, W. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B., Hermann, W. A., Eds.; VCH: New York, **1996**. d) Melikyan, G. G.; Nicholas, K. M. In *Modern Acetylene Chemistry*; Stang, P. J.; Diederich, F. Eds.; VCH: New York, **1995**. e) Schore, N. E. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081.

⁵ Rüba, E.; Mereiter, K.; Soldouzi, K. M.; Gemel, C.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Bustelo, E.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **2000**, *19*, 5384.

Butadienylcarben-⁶ und Butadien-Amido-Komplexen⁷ bis hin zu Allenylcarben- oder Cyclobutadienyl-Komplexen, die bei Einsatz sterisch anspruchsvoller Alkine erhalten werden.

Schema 2



Darüber hinaus lagern sich viele dieser reaktiven Komplexe über C-H-Aktivierungen oder Protonenwanderungen zu stabilen Endprodukten um.⁸

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist der Einsatz von $[\text{RuCp}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{SbR}_3$) als Ausgangskomplexe zur Synthese neuer Cyclopentadienyl-Ruthenium-Komplexe und deren Reaktivität gegenüber verschiedenen Alkinen. Die Zielsetzung lag auch in der Isolierung und Charakterisierung reaktiver Intermediate und in der Aufklärung der zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen mithilfe von parallel durchgeführten DFT-Rechnungen.

Weiters sollten neben den genannten Precursorkomplexen auch funktionalisierte Cp-Phosphin-Rutheniumkomplexe als mögliche [2+2+2]-Cyclotrimerisierungskatalysatoren getestet und sowohl in stöchiometrischen, als auch in katalytischen Reaktionen mit verschiedenen Alkinen umgesetzt werden. Neben $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPH}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ waren auch Verbindungen mit einem Chiralitätszentrum in der Alkylbrücke von Interesse, wobei vor allem die Regio- und Stereoselektivität der ablaufenden Reaktionen zu untersuchen waren.

Außerdem sollten neue, einfach zu synthetisierende Ruthenium- und Eisen-Halbsandwichverbindungen als Ausgangsverbindungen synthetisiert werden, um in weiterer Folge deren Reaktivität und Eignung als Katalysatoren zu prüfen. Neben heterobifunktionellen Cyclopentadienyl-Liganden sollten auch Thio-Liganden zur Synthese bisher nicht bekannter, substitutionslabiler Komplexe zum Einsatz kommen.

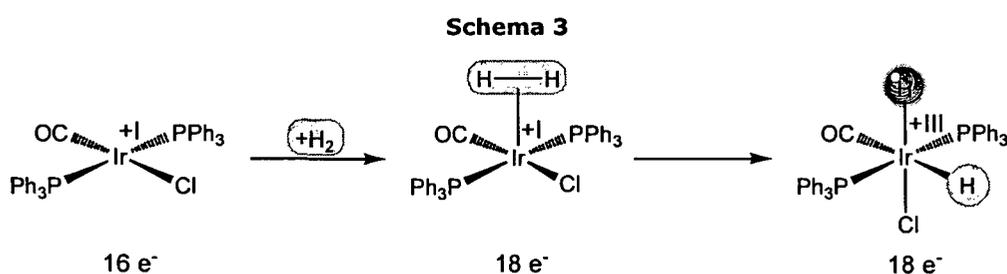
⁶ Becker, E.; Rüba, E.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 3851.

⁷ Pavlik, S.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **2003**, *22*, 1771.

⁸ Rüba, E. *Dissertation* **2001**, TU Wien.

1.2. Oxidative Addition an das Metallzentrum

Bei oxidativen Additionsreaktionen bindet ein im Normalfall neutraler Ligand an das Metallzentrum, dessen Oxidationsstufe dadurch um +II erhöht wird. Zwei Elektronen werden dabei vom Metall auf den Liganden transferiert, bei dem unter Ausbildung zweier neuer anionischer Liganden eine Bindung gespalten wird. Im Endprodukt sind dann üblicherweise beide, zumindest aber ein neuer Ligand an das Metall koordiniert. Schema 3 zeigt anhand eines planar-quadratischen Iridium(I)komplexes die oxidative Addition von Wasserstoff.⁹ Um eine Koordination des H₂-Moleküls an das Metallzentrum zu ermöglichen, wird vom Metall ein leeres Orbital zur Verfügung gestellt, wodurch man intermediär einen koordinativ gesättigten 18-Elektronen-Komplex mit dem gebundenen Di-Wasserstoff erhält. Dieser lagert sich unter Abgabe zweier Elektronen vom Metallzentrum zum oktaedrischen Iridium(III)-Dihydrid-Komplex um.



Um eine oxidative Addition eingehen zu können, muss das Metallzentrum elektronenreich sein, also in einer möglichst niedrigen Oxidationsstufe vorliegen. Das wird durch starke Donorliganden mit schlechten π -Akzeptoreigenschaften und möglichst negativer Ladung begünstigt.

Generell kann man Moleküle, die oxidative Additionsreaktionen an Metallzentren eingehen, nach Collman et. al. in drei Klassen¹⁰ einteilen:

- A nicht-elektrophile
- B elektrophile und
- C „intakte“ Substrate

Ad A: Nicht elektrophile Substrate enthalten weder elektronegative Heteroatome noch sind sie gute Oxidationsmittel. Abgesehen von H₂ werden diese Liganden oft als unreaktiv erachtet. Ihre oxidative Addition an ein Metall erfordert ein leeres Orbital am Koordinationszentrum, um „Klasse A“-Substrate vor der Aktivierung zu koordinieren. Beispiele dafür sind: H₂, C-H-, Si-H-, S-H-, B-H-, N-H-, C-C- oder S-S-Bindungen. Die oxidative Addition von Aryl- und Alkyldisulfiden wird in Kapitel 2.5 ausführlich diskutiert.

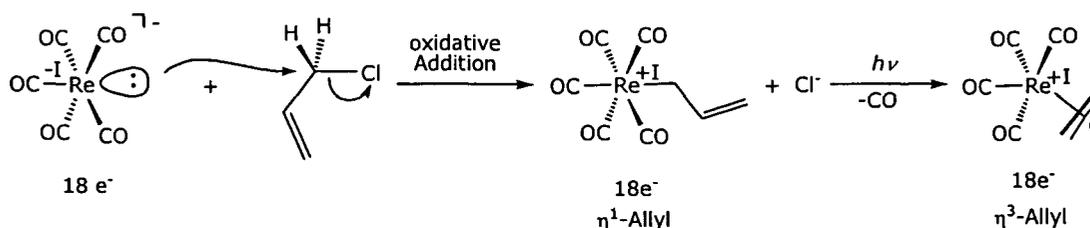
Ad B: Im Gegensatz dazu enthalten Moleküle der „Klasse B“ elektronegative Atome und sind gute Oxidationsmittel. Vertreter dieser Gruppe sind: X₂ (X = Cl, Br, I), R-X, Ar-X, HX oder O₂.

⁹ Chock, P. B.; Halpern, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3511.

¹⁰ Collman, J.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, California, USA, **1987**.

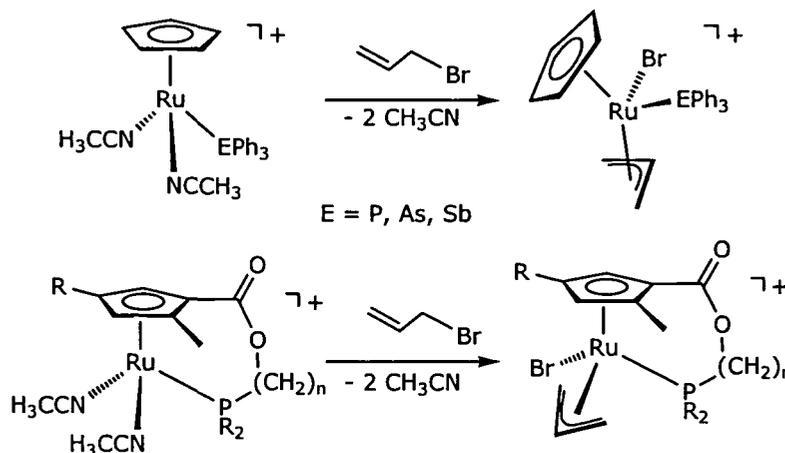
Für ihre oxidative Addition muß das Metallzentrum nicht notwendigerweise leere Orbitale zur Verfügung stellen, weshalb auch 18-Elektronenkomplexe mit diesen Substraten reagieren können. Schema 4 zeigt am Beispiel eines 18-Elektronen-Rheniumkomplexes die oxidative Addition von Allylchlorid.¹¹

Schema 4



Da diese Verbindung koordinativ gesättigt ist, kann nur einer der anionischen Liganden an das Rheniumatom koordinieren, solange keine weitere Koordinationsstelle durch Dissoziation eines Liganden frei wird. In diesen Fällen koordiniert jeweils der Ligand, der eine höhere Affinität zum Metall aufweist wie hier das η^1 -gebundene Allyl. Unter UV-Strahlung wird das photolabile CO nicht durch den Chlor-Liganden substituiert sondern durch η^3 -Koordination des Allyl-Liganden.

Schema 5



Allylhalogenide nehmen in dieser Gruppe eine Sonderstellung ein, da sie als ambidente Liganden sowohl in der Monohapto- als auch in der Trihaptoform an das Metall binden können. Schema 5 stellt zwei literaturbekannte Beispiele für die oxidative Addition von Allylbromid an Ruthenium(II)halbsandwichkomplexe dar, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden.^{12,13}

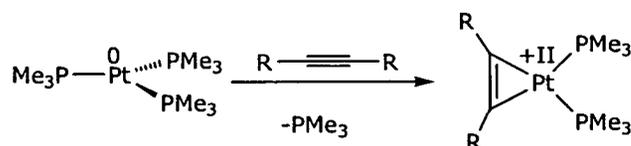
¹¹ Brisdon, B. J.; Edwards, D. A.; White, J. W. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 113.

¹² Becker, E.; Slugovc, C.; Rüba, E.; Standfest-Hauser, C.; Mereiter, K.; Schmid, R. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *649*, 55.

¹³ Matsushima, Y.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Organometallics* **2004**; *23*, 3763.

Ad **C**: Substrate der „Klasse **C**“ zeichnen sich durch das Vorhandensein einer Mehrfachbindung aus. Sie werden als intakt bezeichnet, da im Gegensatz zu den anderen beiden Klassen die Bindung nicht gebrochen, und so im Zuge der oxidativen Addition nicht zwei separate anionische Liganden entstehen. Es wird nur eine π -Bindung der Doppel- oder Dreifachbindung gespalten, wobei zumindest die σ -Bindung erhalten bleibt, und der nunmehr dianionische Ligand an das Metall bindet. Außer bei Sauerstoff, der wie ein elektrophiler „Klasse **B**“-Ligand reagieren kann, ist auch hier ein unbesetztes Orbital am Metallzentrum notwendig, um den ursprünglichen Liganden zu koordinieren. Beispiele dafür sind Olefine und Alkine, wie anhand des Platinkomplexes in Schema 6 veranschaulicht wird.¹⁴ Das Platinzentrum wird von Pt(0) d10 zu Pt(+II) d8 oxidiert, an das der dianionische Ethenylligand unter Bildung eines Metallacyclopropenkomplexes bindet.

Schema 6

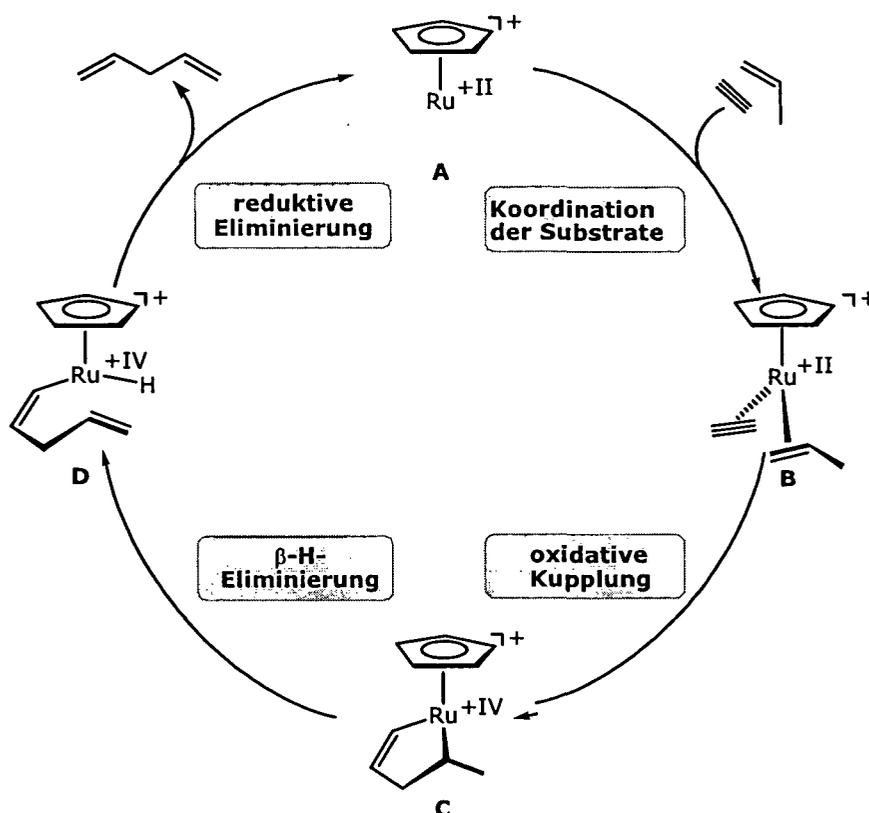


Begünstigt wird diese Reaktion durch elektronenziehende Gruppen am ungesättigten Substrat, die den Elektronentransfer vom Metall zum Liganden erleichtern.

Ein Sonderfall der oxidativen Addition stellen oxidative Kupplungsreaktionen dar, bei denen zwei ungesättigte Substratmoleküle an das Metall addieren. Diese kuppeln durch Ausbildung einer neuen C-C-Bindung aneinander, was zur Ausbildung eines fünfgliedrigen Metallazyklus führt. Treibende Kraft dieser Kupplungsreaktion ist der Energiegewinn durch die neu gebildete C-C-Bindung sowie die Schaffung zweier anionischer Donorliganden. Metallacyclopenten-Komplexe sind wichtige Intermediate bei einer Reihe von Katalysen. Schema 7 gibt den vereinfachten Ablauf einer katalytischen Alken-Alkin-Kupplungsreaktion wieder. Zunächst koordinieren das Alkin und das Alken an das Ru(II)-Zentrum (**A**) und bilden das Intermediat **B**. Im nächsten Schritt kommt es zur oxidativen Kupplung unter Bildung eines Ru(IV)-Metallacyclopentadien-Intermediats (**C**), das sich durch Eliminierung des β -Wasserstoffatoms zu Komplex **D** umlagert. Der Katalysezyklus wird durch die reduktive Eliminierung des 1,4-Diens vollendet, wodurch wieder das katalytisch aktive Ru(II)-Cp-Fragment **A** erhalten wird.

¹⁴ Nuzzo, R. G.; McCarthy, T. J.; Whitesides, G. M. *Inorg. Chem.* **1981**; *20*, 1312.

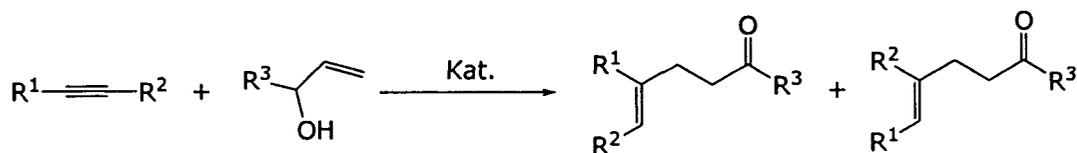
Schema 7



Trost et. al. untersuchten diese Reaktion mit einer Reihe von Substraten. Als Katalysatoren wurden $\text{RuCp}(\text{COD})\text{Cl}$, $\text{RuCp}^*(\text{COD})\text{Cl}$ mit Ammoniumhexafluorophosphat als Kokatalysator bzw. $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ eingesetzt.¹⁵

Mit denselben Katalysatoren und nach einem analogen Reaktionsschema laufen auch Kupplungen von Alkinen und Allylalkoholen unter Bildung von ungesättigten Alkoholen bzw. Ketonen ab.¹⁶

Schema 8



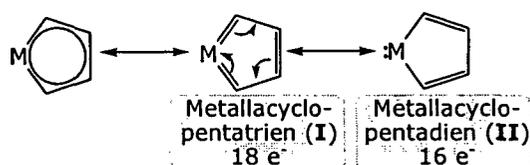
¹⁵ a) Trost, B. M.; Indolese, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4361. b) Trost, B. M.; Indolese, A.; Müller, T. J. J.; Treptow, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 615. c) Trost, B. M.; Macachek, M.; Schnaderback, M. *J. Org. Lett.* **2000**, *2*, 1761. d) Trost, B. M.; Müller, T. J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4985. e) Trost, B. M.; Müller, T. J. J.; Matrinez, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1888. f) Trost, B. M.; Calkins, T. L. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6021. g) Trost, B. M.; Calkins, T. L.; Bochet, C. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2632. h) Trost, B. M.; Roth, G. *J. Org. Lett.* **1999**, *1*, 67.

¹⁶ a) Trost, B. M.; Martinez, M.; Kulawiez, R. J.; Indoles, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10402. b) Derien, S.; Dixneuf, P. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2551. c) Derien, S.; Jan, D.; Dixneuf, P. H. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *52*, 5511.

Metallacyclopentadien- und Metallacyclopentatrienkomplexe

Setzt man Alkine mit Komplexen um, die mindestens zwei freie Koordinationsstellen aufweisen, erhält man als Kupplungsprodukte Metallacyclopentadien- bzw. Metallacyclopentatrien-Komplexe. Diese Verbindungen wurden schon früh als Schlüsselintermediate für Alkincyclisierungen erkannt und charakterisiert.¹⁷ Formal können sie durch zwei mesomere Grenzformen beschrieben werden. Der Metallacyclopentatrien-Komplex **I** ist koordinativ gesättigt und beinhaltet eine Biscarbenstruktur, die Nucleophilen gegenüber sehr reaktiv ist. Verbindung **II** ist ein Metallacyclopentadien, das als 16-Elektronenkomplex eine freie Koordinationsstelle für einen weiteren Liganden zur Verfügung stellen kann.

Schema 9



Welche der beiden mesomeren Grenzformen bei einem Komplex stärker zum Tragen kommt, hängt in erster Linie von der Elektronendichte am Zentralatom ab. Generell gilt: Je höher die Elektronendichte ist, desto stärker wird die Metall-Kohlenstoffbindung und folglich auch der Carbencharakter. Begünstigt wird das Mesomer **I** durch ein elektronegatives – also edles – Metallzentrum. Optimiert man die Geometrien der Modellverbindungen $[\text{CpM}(\text{C}_4\text{H}_4)]$ mit $\text{M} = \text{Co}$ und Rh mittels DFT-Rechnungen, zeigt sich, dass das unedlere Kobalt mit zwei Äquivalenten Acetylen zum Metallacyclopentadien-Komplex reagiert, während die analoge Reaktion mit dem Cyclopentadienyl-Rhodium-Fragment zum Metallacyclopentatrien führt.

Zusätzlich beeinflussen Koliganden ebenfalls die Elektronendichte am Metall und somit die Bindungsverhältnisse im Metallazyklus. Tendenziell gilt: je mehr Elektronendichte von den Koliganden an das Metall geliefert wird – z.B. durch π -Rückbindung – desto stärker wird der Biscarbencharakter ausgeprägt.¹⁸

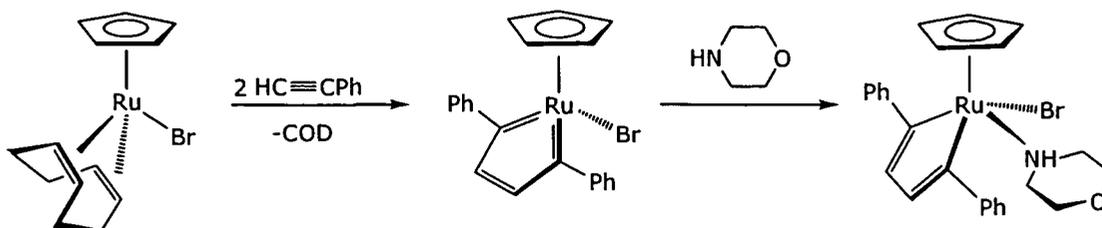
Die erstmals von Singleton¹⁹ publizierte Struktur eines Metallacyclopentatriens wird als aromatischer Fünfring beschrieben. Der Metallazyklus ist planar, die C-C-Bindungsabstände weisen lediglich geringe Unterschiede auf und liegen im Bereich von 1.4 Å.

¹⁷ a) Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, 2nd Ed.*, University Science Books: Mill Valley, CA, **1987**, Chapters 9 and 18. b) Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539. c) Hirpo, W.; Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5218. d) Kerschner, J. L.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8235.

¹⁸ Pu, L.; Hasegawa, T.; Parkin, S.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2712.

¹⁹ Albers, M. O.; de Waal, P. J. A.; Liles, D. C.; Robinson, D. J.; Singleton, E.; Wiege, M. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1680.

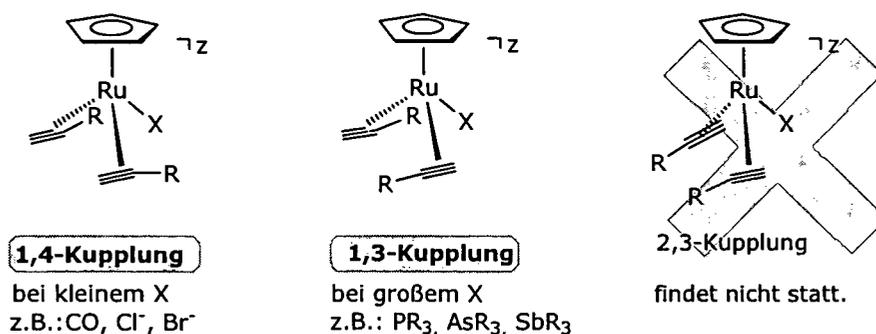
Schema 10



Das entstandene Ruthenacyclopentatrien ist durch die Konjugation mit den Phenylsubstituenten in 1,4-Position stabilisiert. Erst durch Addition eines zusätzlichen Liganden an das Metall erhält man den Metallcyclopentadien-Komplex. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich auch spektroskopisch. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man das Signal des Carben-Kohlenstoffs bei 271.1 ppm; die Resonanz des α -Kohlenstoffatoms des Dien-Komplexes ist deutlich hochfeldverschoben bei 201.3 ppm.

Die Position der Substituenten ist abhängig vom sterischen Anspruch der Kolliganden. Bei ein- oder zweiatomigen Liganden wie Halogeniden oder Kohlenmonoxid entsteht selektiv das 1,4-Kupplungsprodukt. Sobald Liganden mit größerem Platzbedarf – z. B.: Phosphine, Arsine oder Stibine – an das Metall koordinieren, können die linearen Alkine nicht mehr auf diese Weise an das Zentralatom binden. Es kommt zu einer Kopf-Schwanz-Kupplung, wodurch 1,3-substituierte Metallazyklen entstehen. 2,3-substituierte Kupplungsprodukte sind nicht bekannt, da sich die Reste R in dieser Position gegenseitig behindern, und somit eine Kupplungsreaktion nicht zustande kommen kann.

Schema 11



Die Mechanismen und die Steuerbarkeit von oxidativen Alkinkupplungen und die Reaktivität von Metallacyclopentadien- bzw. -trienkomplexen haben zunehmend an Interesse gewonnen. In den letzten Jahren konnten zahlreiche Cyclotrimerisierungsreaktionen gefunden werden, bei denen diese Verbindungen ein wichtiges Intermediat darstellen. Die Rutheniumkomplexe Cp'Ru(COD)L

(Cp' = Cp, Cp*) und Ru(η^5 -C₉H₇)(COD)Cl katalysieren die [2+2+2]-Cycloaddition von 1,6-Dienen ebenso wie die Cyclotrimerisierung von 1,6-Dienen mit terminalen Alkinen,²⁰ Olefinen,²¹ Allylethern,²² Dicyan,²³ Nitrilen,²⁴ Isocyanaten,²⁵ Isothiocyanaten und Schwefelkohlenstoff.²⁶ Besonders in der neueren Literatur findet man eine Reihe theoretischer Studien, die sich eingehend mit der mechanistischen Aufklärung von oxidativen Alkinkupplungen beschäftigen.^{27,28} Die zitierten Publikationen unterstreichen die Bedeutung von oxidativen Alkinadditionen an das Ruthenium-Cp-Fragment. In den folgenden Kapiteln der vorliegenden Arbeit wird ein Teil des Spektrums von potentiellen Reaktionswegen des intermediär gebildeten Metallacyclopentatriens eingehend untersucht und diskutiert.

1.3. σ -Donor-Liganden

Liganden der fünften Hauptgruppe und unter diesen besonders die Phosphinliganden sind aus der metallorganischen Chemie als Koliganden hocheffektiver Katalysatoren für vielseitige Anwendungszwecke von eminenter Bedeutung. Die Vorzüge dieser Verbindungen vom Typ ER₃ (E = P, As, Sb; R = Alkyl, Aryl, OR', NR'₂, Cl, Br, H) ergeben sich aus der einfachen Synthese und der fast grenzenlosen Modifizierbarkeit durch Variation des Zentralatoms E, sowie der Substituenten R.

Durch geeignete Auswahl der Substituenten lassen sich die Donor-/Akzeptor-Eigenschaften ebenso wie die sterischen Ansprüche gezielt steuern. Die Verknüpfung mehrerer Donorliganden führt zu Polydentatliganden, die bestimmte Koordinationsgeometrien erzwingen, Chiralitätszentren tragen, oder auch nur als Brücken- oder Chelatliganden fungieren können.

Phosphine, Stibine und Arsine sind neutrale Zwei-Elektronen-Donoren und binden ebenso wie das CO-Molekül sowohl über eine σ -Bindung als auch über eine π -Rückbindung an das Metallzentrum. Wie in Schema 12 dargestellt, bindet das freie Elektronenpaar des Liganden in ein leeres Metallorbital und bildet so die σ -Bindung aus. Zur Rückbindung kommt es durch Wechselwirkung zwischen einem besetzten d-Orbital des Metalls und einem leeren σ^* -Orbital des Phosphins.

²⁰ Yamamoto, Y.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 549.

²¹ a) Yamamoto, Y.; Kitahara, H.; Ogawa, R.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4310. b) Yamamoto, Y.; Kitahara, H.; Hattori, R.; Itoh, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1910.

²² Yamamoto, Y.; Kitahara, H.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9610.

²³ Yamamoto, Y.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6189.

²⁴ Yamamoto, Y.; Okuda, S.; Itoh, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1102.

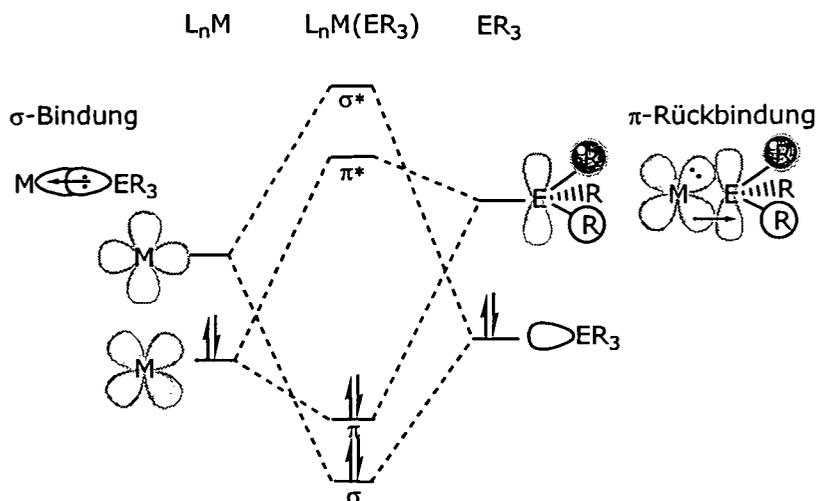
²⁵ Yamamoto, Y.; Takagishi, H.; Itoh, K. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2117.

²⁶ Yamamoto, Y.; Takagishi, H.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 28.

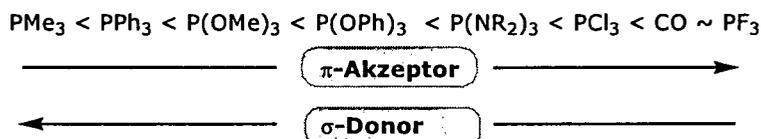
²⁷ Hardesty, J. H.; Koerner, J. B.; Albright, A.; Lee, G.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6055.

²⁸ a) Kirchner, K.; Calhorda, M. J.; Schmid, R.; Veiros, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11721. b) Yamamoto, Y.; Arakawa, T.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12143.

Schema 12



Die Donor-/Akzeptor-Eigenschaften von Phosphinen ändern sich mit den elektronischen Eigenschaften der Substituenten beträchtlich. Elektronenziehende Reste am Phosphin senken die σ -Donorkapazität und verstärken gleichzeitig die Rückbindung durch die Absenkung der Energie des π -Akzeptor- σ^* -Orbitals. Das führt zu folgender Reihung nach steigender π -Azidität und sinkenden σ -Donor-Eigenschaften, bei der Alkylphosphine die stärkste σ -Bindung zum Metall aufbauen. Bei Phosphiten überwiegt schon der Rückbindungsanteil und PF_3 ist ein starker π -Akzeptor ähnlich dem CO-Molekül.



Im Jahr 1977 publizierte Tolman einen Übersichtsartikel, in dem er eine Vielzahl von Monodentat-Phosphinen nach ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften klassifizierte.²⁹ Die Einteilung nach Donor-/Akzeptor-Eigenschaften erfolgte durch Substitution eines CO-Liganden an $Ni(CO)_4$ durch PR_3 . Der Vergleich der CO-Streckschwingungen der Produkte vom Typ $Ni(CO)_3PR_3$ mittels Infrarotspektroskopie ist ein Maß für die Elektronendichte, die das Phosphin an das Metallzentrum liefert, also für die π -Rückbindung. Je stärker diese ist, umso schwächer wird die $C\equiv O$ -Bindung und verringert somit die Wellenzahl der CO-Streckschwingung. Zur Einteilung des Platzbedarfs, den ein koordiniertes Phosphin beansprucht, zieht man den Tolmanschen Kegelwinkel θ heran. Darunter versteht man den Öffnungswinkel des Kegels, der mit der Spitze 2.28 \AA – entsprechend den van der Waals-Radien – vom Mittelpunkt des Phosphoratoms entfernt ist und die Substituenten einhüllt. Dabei reicht das Spektrum von sehr

²⁹ Tolman, C. A. *Chemical Reviews* **1977**, *77*, 313.

kleinen Phosphinen wie PH_3 ($\theta = 87^\circ$) bis hin zum sterisch sehr anspruchsvollen Tri-*tert*-Butylphosphin mit einem Kegelwinkel von 182° .

Ein weiterer Vorteil von Phosphinliganden ist die Detektierbarkeit mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Das Isotop ^{31}P ist ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Kern mit einer natürlichen Häufigkeit von 100 %. Die Shift-Region umfasst eine Sweep-Weite von rund 1000 ppm. Sowohl die Verschiebung des Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum, das bei Koordination an das Metall üblicherweise tieffeldverschoben erscheint, als auch Phosphorkopplungskonstanten in Protonen- und ^{13}C -Spektren liefern charakteristische strukturelle Informationen über Komplexe mit Phosphinliganden.

Die Kegelwinkel einiger häufig verwendeter Phosphine sind mit den Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen ν_{CO} und den ^{31}P -NMR-Resonanzen in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

PR_3	θ ($^\circ$)	IR, ν_{CO} (cm^{-1})	^{31}P , δ (ppm)
PH_3	87	2083	-238
PF_3	104	2111	97
PMe_3	118	2064	-62
PCl_3	124	2097	220
PEt_3	132	2062	-20
PPr_3	132	-	-33
PPh_3	145	2069	-6
P^iPr_3	160	2059	17
PCy_3	170	2056	11
P^tBu_3	182	2056	61

ER_3 -Donor-Liganden mit Arsen, Antimon oder Bismut als Zentralatom lassen sich ebenso wie Phosphine sowohl elektronisch als auch sterisch modifizieren. Hierbei muss beachtet werden, dass der Raumbedarf aufgrund des längeren M-E-Bindungsabstandes und dem daraus resultierenden kleineren Öffnungswinkel des Kegels niedriger ist als bei den analogen Phosphinen. Pauling gibt die kovalenten Radien für P, As, Sb und Bi mit 1.10, 1.18, 1.36 und 1.46 Å an.³⁰ Tolman zeigt mit Modellen, dass schon bei einer Verlängerung der M-E-Bindung um 0.1 Å der Kegelwinkel um 3 bis 5° abnimmt. So beträgt der Kegelwinkel von Triphenylstibin 127° . Ebenso nimmt innerhalb der Gruppe die Nukleophilie und die M-E-Bindungsstärke in der Reihenfolge $\text{P} > \text{As} > \text{Sb} \gg \text{Bi}$ rapide ab. Man kann zeigen, dass schon Arsine und Stibine einen Carbenkohlenstoff nicht nukleophil angreifen, viel labiler an das RuCp-Fragment gebunden sind, und dass BiPh_3 nicht über das Bismutatome an das Rutheniumzentrum koordiniert.³¹

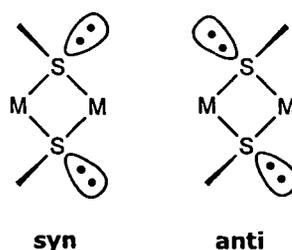
Liganden der Gruppe 16 und unter diesen vor allem Thiolat-Liganden R-S^- sind ebenfalls durch Austausch der Substituenten in den sterischen und elektronischen Eigenschaften stark modifizierbar und leicht herzustellen. Sie sind wie auch das nicht substituierte Sulfidation S^{2-}

³⁰ Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd Ed, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1948, 179.

³¹ Becker, E. *Diplomarbeit* 2001, TU Wien.

durch ihre Relevanz für viele biologische Systeme in der Literatur ausführlich beschrieben.³² Anders als die zuvor beschriebenen tertiären Gruppe 15-Liganden können sie nicht nur als Zwei-Elektronendonoren an ein Metallzentrum koordinieren, sondern zeigen, wenn keine sterische Hinderung vorliegt, eine starke Tendenz zur Koordination an zwei Metallzentren unter Ausbildung einer μ -SR-Brücke. μ -SR-Liganden fungieren als 4-Elektronendonoren. Das verbleibende freie Elektronenpaar kann so eine stereochemisch aktive Position einnehmen, wodurch die Bildung von Stereoisomeren möglich ist.

Bild 1



Des Weiteren sind Thiolat-Liganden starke σ -Donoren und stabilisieren hohe Oxidationsstufen, während neutrale Mercaptane, die gute π -Akzeptoren sind, niedrigere Oxidationsstufen stabilisieren. Dadurch lässt sich auch die Azidität von koordinierten S-H-Gruppen erklären.

1.3.1. Komplexe mit donorsubstituierten Cp-Liganden

Das Cyclopentadienylanion zählt ebenso wie Phosphine zu den meistverwendeten Liganden in der metallorganischen Chemie. Daher ist die Vereinigung dieser beiden Ligandengruppen zu Chelatliganden, die über einen Alkyllinker verbunden sind, eine logische Weiterentwicklung symmetrischer Bidentatliganden zu Heterobidentatligandensystemen. In den letzten Jahren finden sich in der Literatur eine Reihe von Komplexen mit donorsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden. Neben Phosphinen kommen dabei auch Thiolat-, Arsin-,³³ Sauerstoff-³⁴ und Stickstoff-Donoren³⁵ zum Einsatz, die über ein- bis vieratomige „Spacer“ an substituierte oder unsubstituierte Cp- bzw. Indenylderivate gebunden sind. Als Brücke fungieren dabei nicht nur aliphatische oder aromatische Linker sondern auch funktionelle Gruppen mit Heteroatomen wie z. B. Ester oder Silane.

³² a) Sellmann, D.; Sutter, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 893. b) Vasak, M.; Hasler, D. W.; Faller, P. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, 79, 7.

³³ Butenschön, H. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1527.

³⁴ Siemelig, U. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1495.

³⁵ Hogerheide, M. P.; Boersma, J.; van Koten, G. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 155, 87.

Bild 2

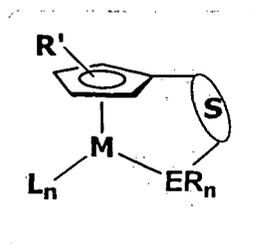


Bild 2 zeigt die allgemeine Darstellung eines Übergangsmetallkomplexes mit bifunktionellem Cyclopentadienyl-Liganden und illustriert die fast unbegrenzten Variationsmöglichkeiten, die sich durch Modifikation des Spacers **S**, des Donorliganden **E** und seiner Substituenten **R**, sowie der Koliganden **L** und des Metallzentrums **M** bieten. Der systematische Austausch einer oder mehrerer Komponenten aus diesem „Baukastensystem“ ermöglicht die Erstellung von Ligandenbibliotheken, sowie Design und Feintuning neuer, maßgeschneiderter Metallkatalysatoren. Bisher wurde die Forschung in diesem Feld vor allem bei Komplexen früherer Übergangsmetalle mit Cp-N-Chelatliganden genutzt, die als Katalysatoren bei der Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen eingesetzt werden.³⁶ In letzter Zeit werden auch Kobaltkomplexe mit Cp-Thioether-Liganden zur Herstellung von Polyethylen verwendet.³⁷ Ebenfalls von Interesse ist die Einführung von Chiralität in das System, um mithilfe dieser Komplexe die Stereochemie bei Katalysen oder stöchiometrischen Reaktionen zu kontrollieren. Um das zu erreichen, stehen prinzipiell vier Wege zur Einführung eines Chiralitätszentrums zur Verfügung:

Chirale oder unsymmetrische Substitution des Cp-Rings

Ein chirales Zentrum in der Brücke **S**.

Ein chiraler Ligand **ER_n** bzw. ein Ligand mit chiralen Substituenten **R**.

Einsatz chiraler Koliganden **L_n**.

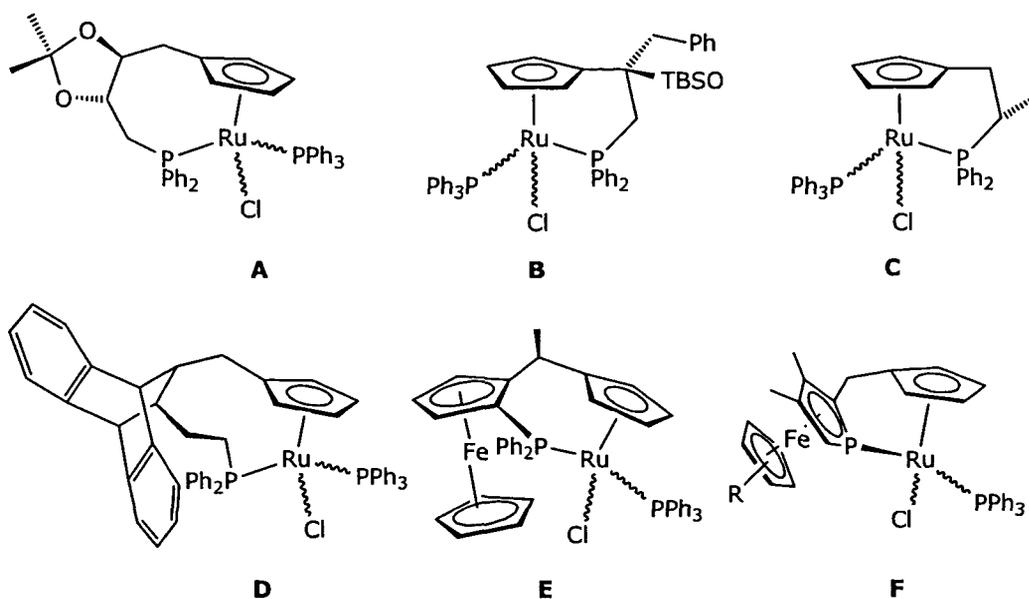
In der Literatur findet man zahlreiche Komplexe, bei deren Synthese eine dieser Methoden oder eine Kombination davon zum Einsatz kommt, um stereochemisch reine Verbindungen zu synthetisieren.³⁸ Auch am Ruthenium ist eine Reihe derartiger Komplexe bekannt, bei denen die Stereoselektivität am Metallzentrum im Vordergrund steht. Ausgehend von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ wurde eine Vielzahl von Verbindungen mit der Zielsetzung hergestellt, einen möglichst hohen Diastereomeren-Überschuss (de) zu erzielen.

³⁶ a) Okuda, J. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649. b) Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, *9*, 867. c) McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587. d) van Leusen, D.; Beetstra, D. J.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics*. **2000**, *19*, 4084. e) Kunz, K.; Erker, G.; Döring, S.; Fröhlich, R.; Kehr, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6181.

³⁷ Daugulis, O.; Brookhart, M.; White, P. S. *Organometallics* **2003**, *22*, 4699.

³⁸ a) Green, M. L. H.; Walker, N. M. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 379. b) Erker, G.; Aulbach, M.; Knickmeier, M.; Windbergmühle, D.; Krüger, C.; Nolte, M.; Werner, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4590. c) Kataoka, Y.; Saito, Y.; Nagata, K.; Kitamura, K.; Shibahara, A.; Tani, K. *Chem. Lett.* **1995**, 833. d) Bell, L.; Whitby, R. J.; Jones, R. V. H.; Standen, M. C. H. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7139. e) Bell, L.; Brookings, D. C.; Dawson, G. J.; Whitby, R. J.; Jones, R. V. H.; Standen, M. C. H. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14617. f) Mobley, T. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3253. g) Paisner, S. N.; Lavoie, G. G.; Bergman, R. G. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 253. h) Ganter, C. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 130.

Schema 13



Schema 13 gibt einen Überblick über derartige literaturbekannte Rutheniumkomplexe. Die Verbindungen sind aufsteigend nach dem erzielten Diastereomeren-Überschuss geordnet (A: 18 % de;³⁹ B: 33% de;⁴⁰ C: 54% de;⁴¹ D: 83% de;⁴² E: 100% de (nach Umkristallisieren);⁴³ F: 90% de (R = H), 98 % de (R = Me); % de).⁴⁴ Daraus wird ersichtlich, wie wesentlich es ist, dass die stereogene Information so nahe wie möglich am Metallzentrum sitzt und durch sterisch anspruchsvolle Gruppen übertragen wird.

³⁹ Kataoka, Y.; Saito, Y.; Nagata, K.; Kitamura, K.; Shibahara, A.; Tani, K. *Chem. Lett.* **1996**, 577.

⁴⁰ Gorman, J. S. T.; Lynch, V.; Pagenkopf, B. L.; Young, B. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5435.

⁴¹ Van der Zeiden, A. A. H.; Jimenez, J.; Matheis, C.; Wagner, C.; Merzweiler, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1919.

⁴² Trost, B. M.; Vidal, B.; Thommen, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1055.

⁴³ Nishibayashi, Y.; Takei, I.; Hidai, M. *Organometallics* **1997**, 16, 3091.

⁴⁴ Kaulen, C.; Pala, C.; Hu, C.; Ganter, C. *Organometallics* **2001**, 20, 1614.

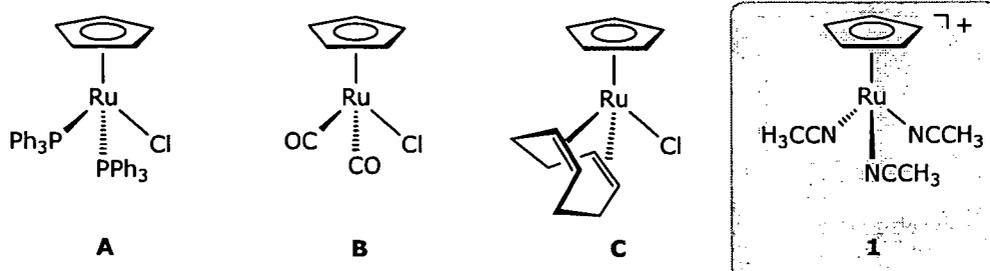
2. Spezieller Teil

2.1. Ruthenium-Cp-Precursor

2.1.1. Die Ausgangsverbindung

Die Synthese von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (**1**)² ausgehend von $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ legte den Grundstein für eine Reihe von stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen mit Ruthenium-Cyclopentadienyl-Halbsandwichkomplexen.³ Bei Ruthenium-Precursor-Komplexen, die davor schon literaturbekannt waren wie $\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ (**A**), $\text{RuCp}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**B**)⁴⁵, oder $\text{RuCp}(\text{COD})\text{Cl}$ (**C**)⁴⁶, ist die kontrollierte Freigabe einer einzelnen Koordinationsstelle sowie die Einführung von reaktiven oder temperaturempfindlichen Liganden schwer möglich, da die freizusetzenden Liganden PPh_3 , CO und 1,5-Cyclooctadien eine relativ starke Bindung an das Metallzentrum aufweisen. Im Gegensatz dazu können bei Verbindung **1** die hemilabil gebunden Acetonitrilliganden sukzessive und unter milden Bedingungen ausgetauscht werden.

Schema 14



Komplex **1** fungiert als Quelle für das kationische $[\text{RuCp}]^+$ -Fragment und reagiert schon bei Raumtemperatur mit Mono- und Bidentatliganden. Die Labilität der koordinierten Acetonitril-Liganden hängt stark von den sterischen und elektronischen Einflüssen der Kolliganden ab. Da der Austausch des ersten Acetonitrilliganden am schnellsten stattfindet ($k_{\text{ex}} = 5.6 \text{ s}^{-1}$),¹ ist eine schrittweise Substitution und damit praktisch quantitativer Umsatz zu Komplexen des Typs $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{L})]\text{PF}_6$, $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L})(\text{L}')]\text{PF}_6$ bzw. $[\text{RuCp}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')]\text{PF}_6$ gewährleistet.

2.1.2. $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{ER}_3]\text{PF}_6$

Synthese

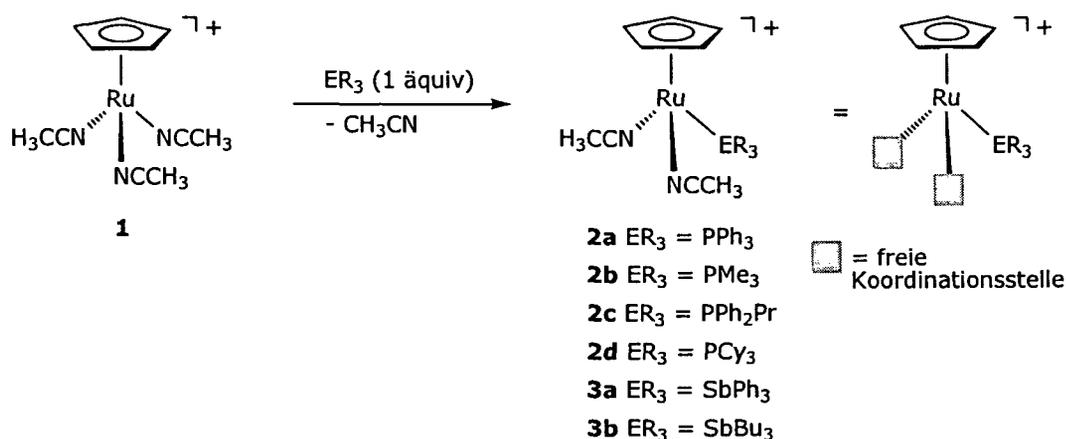
Zur Herstellung der Monophosphin- bzw. Monostibinkomplexe¹² $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{ER}_3]\text{PF}_6$ ($\text{ER}_3 = \text{PPh}_3, \text{PMe}_3, \text{PPh}_2^i\text{Pr}, \text{PCy}_3, \text{SbPh}_3, \text{Sb}^i\text{Bu}_3$) wurde **1** in CH_2Cl_2 mit einem Äquivalent des ER_3 -Liganden versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die so quantitativ erhaltenen

⁴⁵ Benett, M. A.; Bruce, M. I.; Matheson, T. W. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Wilkinson, G. Ed.; Pergamon, Oxford, U. K., 1982, Vol. 4, 775.

⁴⁶ Albers, M. O.; Robinson, D. J. Shaver, A.; Singleton, E. *Organometallics*, 1986, 5, 2199

gelben Feststoffe sind in polaren Lösungsmitteln gut löslich. Als Feststoff sind die Komplexe einige Zeit luftstabil, in Lösung zersetzen sich die Verbindungen jedoch langsam an Luft, wobei Komplexe mit Arylphosphinen prinzipiell stabiler sind als solche mit Alkyl-substituierten Liganden.

Schema 15



Auch für die Verbindungen **2a**, **2b** und **2d** wurden die Austauschraten der Acetonitrilliganden in CD₃CN bei 25°C bestimmt ($k_{\text{ex}} = 2.7 \cdot 10^{-3}$, $2.9 \cdot 10^{-3}$ und 0.38 s^{-1}).⁴⁷ Obwohl der Selbstaustausch hier um vier Zehnerpotenzen langsamer ist, entsprechen diese Bisacetonitrilverbindungen pseudo-14-Elektronenkomplexen. Durch die in situ geschaffenen freien Koordinationsstellen können neben Substitutionsreaktionen auch oxidative Reaktionen am Rutheniumzentrum unter Bildung von Ru(IV)-Komplexen stattfinden, wie auch in den folgenden Kapiteln gezeigt wird. Diese Eigenschaften und die Vielfalt der Verbindungen, die durch Variation der ER₃-Gruppe - abgestimmt auf die elektronischen und stereochemischen Ansprüche an den Liganden - einfach zugänglich ist, macht Verbindungen des Typs [RuCp(CH₃CN)₂ER₃]PF₆ zu geeigneten Precursormolekülen für alle Klassen von metallorganischen Reaktionen.

Charakterisierung

Die literaturbekannten Verbindungen **1**, **2a-d** und **3a,b** wurden mittels ¹H, ¹³C {¹H}, ³¹P {¹H} NMR und IR Spektroskopie charakterisiert. Im ¹H NMR Spektrum findet man die Signale für die Cp-Protonen zwischen 4.29 und 4.74 ppm, die CH₃-Gruppen des Acetonitrils bei Verschiebungen von 2.12 bis 2.49 ppm. Die ¹³C-Signale der Cp-Kohlenstoffe erscheinen zwischen 70 und 80 ppm. Bei den Phosphinkomplexen können diese Signale auch zu Dupletts mit Kopplungskonstanten unter 2 Hz aufspalten. Die Resonanzen der PR₃-Liganden im ³¹P{¹H} sind stark vom Rest R abhängig und erscheinen im Vergleich zu dem freien Phosphin tieffeldverschoben. Alle Resonanzen liegen im erwarteten Bereich und zeigen keine außergewöhnlichen Verschiebungen. Da es, besonders wenn Reaktionsverläufe mittels NMR

⁴⁷ Slugovc, C.; Rüba, E.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Monatsh. Chem.*, **2000**, *131*, 1241.

verfolgt werden, nötig ist, die Ausgangsstoffe anhand charakteristischer Signale zu identifizieren, gibt Tabelle 2 eine Übersicht über die wichtigsten ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **1**, **2a-d**, **3a** und **3b**.

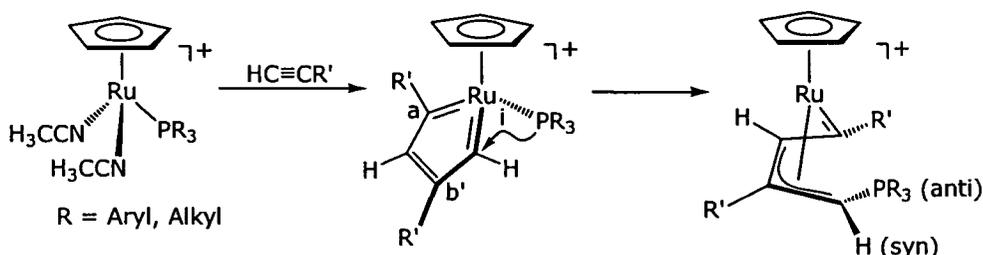
Tabelle 2

	$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm)		$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm)	$^{31}\text{P-NMR}$ (δ , ppm)
	Cp	CH_3CN	Cp	PR_3
1	4.29	2.49		-
2a	4.43	2.12	77.1	51.7
2b	4.52	2.38	76.0	5.4
2c	4.46	2.22	76.1	40.6
2d	4.51	2.42	75.6	46.6
3a	4.74	2.27	72.6	-
3b	4.57	2.48	71.5	-

2.2. Reaktion der RuCp-Monophosphinkomplexe mit Alkinen

Verbindungen vom Typ $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PR}_3]\text{PF}_6$ (**2a-d**) können durch Substitution der hemilabil gebunden Acetonitril-Liganden wie 14-Elektronen-Komplexe agieren und stellen daher interessante Precursor-Moleküle für stöchiometrische und katalytische Reaktionen dar. Die katalytische Umsetzung der Bisacetonitril-Monophosphin-Komplexen mit Alkinen ergibt allerdings kein organisches [2+2+2]-Cyclotrimerisierungsprodukt. Stattdessen wird der intermediär gebildete Metallazyklus durch einen intramolekularen nukleophilen Angriff des Phosphins aus dem Katalysezyklus entfernt und reagiert quantitativ zum Allylcarben.⁴⁸

Schema 16



Diese Reaktion war von vornherein nicht zu erwarten, da in der Literatur nur wenige Beispiele zu finden sind für zuvor an das Metall koordinierte Phosphine, die intramolekular mit elektrophilen Kohlenstoffatomen reagieren.⁴⁹ Üblicherweise kann man davon ausgehen, dass Phosphine als praktisch inerte Liganden Reaktionen durch ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften zwar beeinflussen, aber außer durch Dissoziation zur Freigabe einer Koordinationsstelle nicht aktiv an der Reaktion teilnehmen. Prominent Beispiele dafür sind der „Grubbs Katalysator“ $(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHR}$ ⁵⁰ oder Verbindungen vom Typ $\text{RuCp}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}$, die viele C-C-Kupplungsreaktionen vermitteln.⁵¹

2.2.1. Allylcarben versus Azametallazyklus

Die Theorie

Die übergangsmetallkatalysierte Bildung von Pyridinen durch Cycloaddition von Alkinen und Nitrilen hat wegen des atomökonomischen Synthesekonzepts aus einfachen zugänglichen Ausgangsmaterialien große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. 1976 wurde erstmals eine CoCp-

⁴⁸ Mauthner, K.; Soldouzi, K. M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 4681.

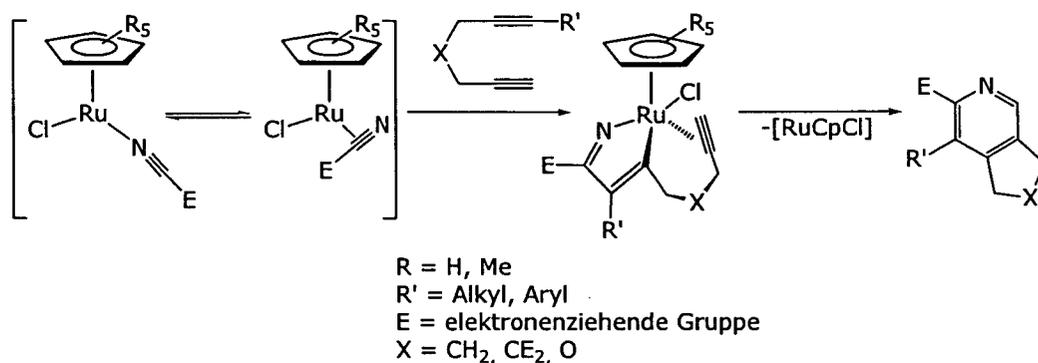
⁴⁹ a) Ishino, H.; Kuwata, S.; Ishii, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 13. b) Edwards, A. J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Lopez, A. M.; Onate, E.; Oro, L. A.; Tolosa, J. I. *Organometallics* **1997**, *16*, 1316.

⁵⁰ a) Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100. b) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18. c) Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *54*, 4413.

⁵¹ a) Trost, B. M.; Dyker, G.; Kulawiez, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7809. b) Trost, B. M.; Kulawiez, R. J.; Hammes, A. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 587. c) Fernandez-Rivas, C.; Mendez, M.; Echavarren, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *122*, 1221.

katalysierte Pyridinsynthese von Wakatsuki und Yamazaki durchgeführt.⁵² Inzwischen kennt man eine Reihe von Co-,⁵³ Rh-,⁵⁴ Ta-,⁵⁵ Ti-⁵⁶ und Zr-Verbindungen⁵⁷, die die [2+2+2]-Cycloaddition von zwei Alkinen oder einem Diin mit Nitrilen katalysieren. Überraschenderweise findet man in der Literatur nur drei Arbeiten, bei denen Rutheniumkatalysatoren eingesetzt werden. Itoh verwendet $\text{RuCp}^*(\text{COD})\text{Cl}$ als Katalysator für den chemo- und regioselektiven Ringschluss von 1,6-Diinen mit Dicyaniden⁵⁸ oder Nitrilen mit elektronenziehenden Substituenten;⁵⁹ Saà katalysiert diese Reaktionen mit $[\text{RuCp}'(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) in Gegenwart von 10% Tetraethylammoniumchlorid als Cokatalysator und erreicht mit dem elektronenreicheren Cp^* -Derivat deutlich höhere Ausbeuten.

Schema 17



Beide Autoren schlagen den abgebildeten Reaktionsmechanismus vor, bei dem ein Azametallacyclopentadien-Intermediat auftritt: Zunächst bindet das Nitril an das Rutheniumzentrum, wobei die elektronenziehenden Substituenten die Energie des antibindenden π^* -Orbitals der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung absenken, und so die „Side-on“-Koordination und die dadurch ermöglichte oxidative Kupplung zum Azaruthenazyklus begünstigen. Erst dann koordiniert das über den Alkyllinker gebundene Alkin und reagiert in einem weiteren Kupplungsschritt zum Pyridinderivat.

⁵² Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 280.

⁵³ a) Varela, A.; Castedo, L.; Saà, C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4189. b) Varela, A.; Castedo, L.; Saà, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12147. c) Varela, A.; Castedo, L.; Saà, C. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2141. d) Eaton, B. E.; Fatland, A. W. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3131.

⁵⁴ a) Cioni, P.; Diversi, P.; Ingrosso, G.; Lucherini, A.; Ronca, P. *J. Mol. Catal.* **1987**, *40*, 337-357. b) Cioni, P.; Diversi, P.; Ingrosso, G.; Lucherini, A.; Ronca, P. *J. Mol. Catal.* **1987**, *40*, 359. c) Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Cacca, A.; Vizza, F. *Organometallics* **1991**, *10*, 645. d) Diversi, P.; Ermini, L.; Ingrosso, G.; Lucherini, A. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 291. e) Costa, M.; Diaz, F. S.; Chiusoli, G. P.; Gazzola, G. L. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 47.

⁵⁵ a) Strickler, J. R.; Bruck, M. A.; Wigley, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2814. b) Smith, D. P.; Strickler, J. R.; Gray, S. D.; Bruck, M. A.; Holmes, R. S.; Wigley, D. E. *Organometallics* **1992**, *11*, 1275. c) Takai, K.; Yamada, M.; Utimoto, K. *Chem. Lett.* **1995**, 851.

⁵⁶ Hill, J. E.; Balaich, G.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Organometallics* **1993**, *12*, 2911.

⁵⁷ a) Takahashi, T.; Xi, C.; Xi, Z.; Kageyama, M.; Fischer, R.; Nakajima, K.; Negishi, E. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6802. b) Takahashi, T.; Kageyama, M.; Denisov, V.; Hara, R.; Negishi, E. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 687. c) Takahashi, T.; Tsai, F.-Y.; Kotori, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4994.

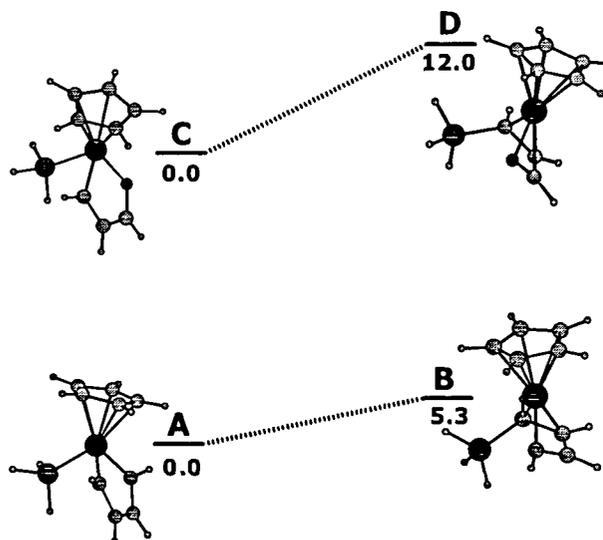
⁵⁸ Yamamoto, Y.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6189.

⁵⁹ Yamamoto, Y.; Okuda, S.; Itoh, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1102.

Da derartige Intermediate nur in wenigen Fällen isoliert wurden,⁶⁰ und des Weiteren am Ruthenium weder belegt noch charakterisiert sind, wurde nach einem Weg gesucht, die Existenz dieser Zwischenstufe nachzuweisen. Theoretisch ist auch eine andere Reaktionsabfolge denkbar: Zunächst könnte durch oxidative Kupplung des Diins das bekannte Metallacyclopentadien entstehen, das erst im nächsten Schritt mit dem aktivierten Nitril zum Pyridin umgesetzt wird. In diesem Fall würde man nicht nur eine Mischung aus den beiden durch die Orientierungsmöglichkeiten des Nitrils entstehenden Regioisomere des Pyridins erhalten, sondern auch entsprechende Benzolderivate, die durch die Konkurrenz zwischen Alkin und Nitril entstehen. Aus der Literatur ist bekannt, dass in den meisten dieser Cycloadditionsreaktionen auch unter optimierten Bedingungen zumindest Spuren der substituierten Benzole als Nebenprodukt nachweisbar sind.

Eine Möglichkeit, die Bildung des reaktiven Azaruthenazyklus nachzuweisen, wäre die Weiterreaktion zu einem stabilen Folgeprodukt. Bekanntlich kommt es bei Einsatz von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PR}_3]\text{PF}_6$ (**2a-d**) nicht zur $[2+2+2]$ -Cyclotrimerisierung von Alkinen, da das Metallacyclopentatrien durch den intramolekularen Phosphinangriff gequenchet und so aus dem Katalysezyklus entfernt wird. DFT-Rechnungen bestätigen, dass auch die Reaktion eines Azaruthenacyclopentadiens mit dem Phosphin zu einem stabilen Produkt führen könnte. Schema 18 vergleicht die nullpunktskorrigierten Energien in kcal/mol des Metallazyklus **A** und des Allylcarbens **B** mit denen der analogen Aza-Verbindungen.

Schema 18

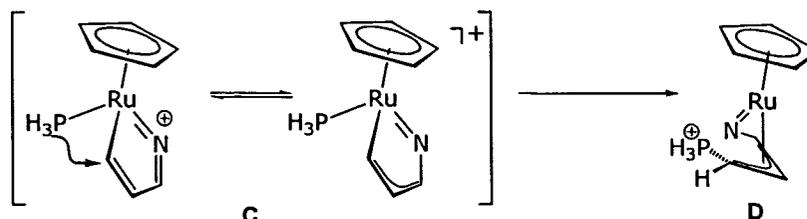


Als Modellverbindung wurde der $\text{RuCp}(\text{PH}_3)$ -Komplex gewählt, der mit zwei Äquivalenten $\text{HC}\equiv\text{CH}$ **A** und nach Umlagerung **B** bildet, bzw. mit je einem Äquivalent $\text{HC}\equiv\text{CH}$ und $\text{HC}\equiv\text{N}$ das Azametallacyclopentadien **C** und als Folgeprodukt den Imidoallyl-Komplex **D** ergeben könnte. Die Umlagerung der Modellverbindungen von **A** zu **B** und von **C** zu **D** ist endotherm, da PH_3 im Gegensatz zu den im Experiment eingesetzten Phosphinen kaum nukleophil und sterisch nicht

⁶⁰ Legzdins, P.; Lumb, S. A. *Organometallics* **1997**, *16*, 1825.

so anspruchsvoll ist, und somit der Angriff am Carbenkohlenstoff energetisch ungünstiger ist als bei den realen Verbindungen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass in den im Experiment eingesetzten Komplexen der (Aza-)Metallazyklus nur als reaktives Intermediat auftaucht, das durch den intramolekularen Angriff des Phosphins gequenchet und so nachgewiesen werden soll.

Schema 19



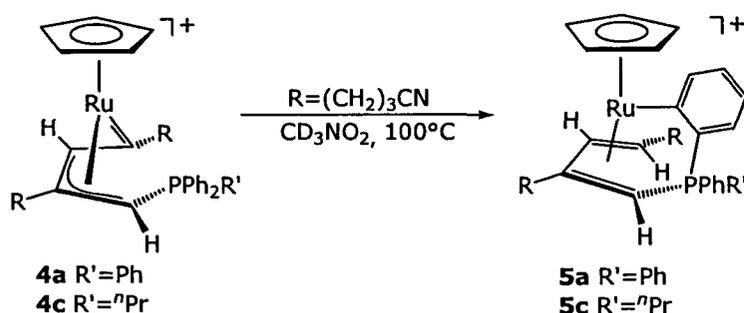
Interessanterweise unterscheiden sich die optimierten Geometrien der Metallazyklen **A** und **C** in den Ru-C-Bindungsabständen beträchtlich. Während es sich bei **A** eindeutig um ein Biscarben handelt mit einem Ru-C-Abstand von 1.940 Å, beträgt bei **C** der Abstand zwischen α -Kohlenstoff und dem Metallzentrum 2.071 Å und entspricht somit einer Einfachbindung. Auffällig ist, dass der Winkel Ru-N-C mit 126° größer ist, als für einen Metallazyklus zu erwarten wäre. Die Ru-N-Bindungslänge beträgt 1.868 Å und kann daher als Doppelbindung angesehen werden, die durch einen Bindungsbeitrag des einsamen Elektronenpaares des N-Atoms zusätzlich zur σ -Bindung stabilisiert wird. Die Umlagerung von **C** zu **D** bewirkt eine leichte Schwächung der Ru-N-Doppelbindung auf eine Länge von 1.916 Å unter gleichzeitiger Ausprägung einer η^3 -Allylkoordination der vormaligen Ringkohlenstoffe. Die im Vergleich zur Bildung des Allylcarbens **B** stärker endotherme Reaktion zu **D** (+ 12 kcal/mol) erklärt sich durch die geringere Elektrophilie des α -Kohlenstoffs ausgelöst durch die vom Stickstoff verursachten mesomeren Effekte. Die Verwendung nukleophilerer Phosphine im realen Experiment könnte dennoch einen exothermen Reaktionsverlauf ermöglichen.

Diese im Vorfeld durchgeführten DFT-Rechnungen belegen, dass die Entstehung eines azametallazyklischen Intermediats und das Abfangen desselben durch den Phosphinangriff einen prinzipiell möglichen Reaktionsweg darstellt. Gleichzeitig kann daraus abgeleitet werden, dass die Reaktion zum Allylcarben energetisch bevorzugt und daher auch im Experiment zu erwarten ist. Daher wurde nach einem System gesucht, in dem die simultane Koordination jeweils eines Nitrils und eines Acetylens begünstigt ist, und so die oxidative Kupplung von zwei Alkinen unterbunden wird. Aus ebendiesem Grund wurde 5-Hexinsäurenitril als bifunktionelles Alkin gewählt. Zunächst sollte die Nitril-Funktionalität des Alkins die Acetonitrilmoleküle der Precursorverbindungen **2a-d** substituieren und durch den dreiatomigen Alkyllinker zum Alkin zur „Side-on“-Koordinat ion gezwungen werden, wodurch die Voraussetzung für eine oxidative Kupplung zwischen Alkin und Nitril erfüllt wäre.

Das Experiment

Die Verbindungen **2a-d** wurden in NMR-Experimenten mit je einem Äquivalent 5-Hexinsäurenitril umgesetzt, und der Reaktionsverlauf mit ^1H und ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei war erwartungsgemäß die Substitution von Acetonitril durch das eingesetzte Alkinnitril zu beobachten. Die Weiterreaktion führte allerdings auch bei unterstöchiometrischer Zugabe zur Kupplung von zwei Alkinen und somit zur Bildung des jeweiligen Allylcarbens, wobei 50% der Ausgangsverbindung nicht umgesetzt wurden. Die Ergebnisse dieser Vorversuche bestätigten sich auch bei der Synthese der Endprodukte **4a-c**. Dazu wurden **2a-d** mit 2.2 Äquivalenten 5-Hexinsäurenitril in Methylenchlorid zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung von gelb auf dunkelrot verfärbte. Anschließend wurde die Lösung eingengt und das Produkt durch Zugabe von Diethylether gefällt und der Niederschlag isoliert. Die Allylcarben-Komplexe **4a-c** wurden auf diese Weise in 90%iger Ausbeute erhalten. Bei den Verbindungen handelt es sich um dunkelrote, luftstabile Feststoffe. **4a** und **4c** lagern sich in Lösung bei Raumtemperatur sehr langsam und bei Erhöhung der Temperatur auf 100°C innerhalb weniger Stunden zu den orthometallierten Produkten **5a** und **5c** um. Diese wurden durch Vergleich der NMR-Spektren mit literaturbekannten Daten identifiziert und nicht isoliert.⁶¹

Schema 20



Bei dieser Umlagerungsreaktion kommt es zu einer oxidativen Addition einer C-H-Bindung in β -Stellung zum Phosphoratom, bei der der Wasserstoff anschließend weiter auf den Carbenkohlenstoff wandert. Das Endprodukt dieser C-H-Aktivierung ist ein η^4 -Budadienkomplex, mit einem Phosphonium-Substituenten, dessen Phenylring in ortho-Position an das Rutheniumzentrum gebunden ist. Neben der Analogverbindung, die durch Reaktion von **2a** mit 1-Hexin hergestellt wurde, sind in der Literatur lediglich wenige derartige C-H-Aktivierungsprodukte bekannt.⁶²

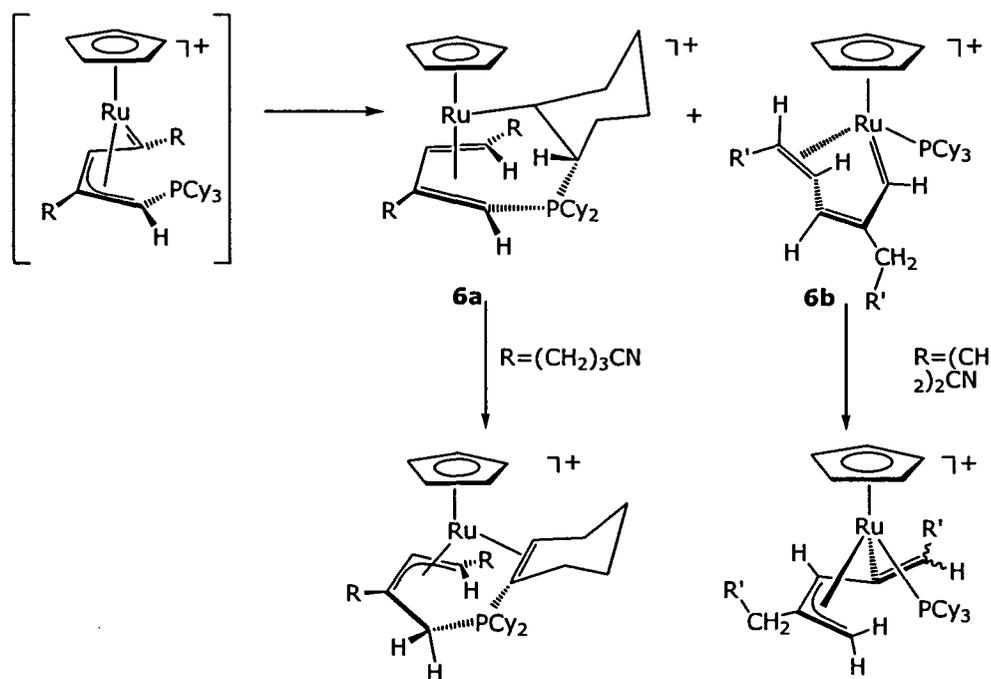
2d reagierte aufgrund des sterischen Anspruchs von Tricyclohexylphosphin langsamer und unter Bildung von Nebenprodukten. Dabei entstand neben dem C-H-Aktivierungsprodukt **6a** auch der

⁶¹ Rüba, E.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Bustelo, E.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **2002**, *21*, 2912.

⁶² a) Feiken, N.; Pregosin, P. S.; Trabesinger, G. M.; Scalone, G. *Organometallics* **1997**, *16*, 537. b) Feiken, N.; Pregosin, P. S.; Trabesinger, G. M.; Albinati, A.; Evoli, G. L. *Organometallics* **1997**, *16*, 5756. c) Cheng, T.-Y.; Szalda, D. J.; Bullock, R. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1629. d) Aneetha, H.; Jimenez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P.; Mereiter, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 628.

Butadienylcarben-Komplex **6b**. Beide Produkte wurden nicht isoliert, sondern anhand von Vergleichsspektren identifiziert wurden; das Allylcarben konnte nicht detektiert werden. Sowohl von **6a** als auch von **6b** ist aus der Literatur bekannt, dass sie weitere Umlagerungsreaktionen eingehen können, die zu den in Schema 21 dargestellten Produkten führen.⁶³

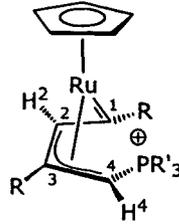
Schema 21



Die Verbindungen **4a-c** wurden mittels ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man das Signal des dem Carben benachbarten allylischen Protons zwischen 4.50 und 5.30 ppm als Singulett, das zweite Allylproton ergibt durch die Kopplung mit dem Phosphoratom ein Duplett im Bereich von 4.83 und 5.62 ppm mit einer Kopplungskonstanten von rund 10 Hz. Das ist ein klarer Beleg für die 1,3-Stellung der Substituenten. Die Signale der Cp-Protonen ergeben Singulett zwischen 5.09 und 5.22 ppm. Die ³¹P-Resonanzen liegen, wie für das vierbindige Phosphoratom zu erwarten, bei 31 ppm. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt für den Carbenkohlenstoff ein charakteristisches Duplett deutlich tieffeldverschoben bei etwa 265 ppm mit einer PC-Kopplungskonstanten von 7 - 8 Hz. Die Signale der beiden CN-Gruppen erscheinen bei 120 - 122 ppm, was auf ein nicht-kordiniertes Alkynitril deutet. Die Allylkohlenstoffe geben Signale bei 100 - 105 ppm (C³), 70 - 80 ppm (C²) und 30 - 34 ppm (C⁴), wobei letzteres durch die Nachbarschaft zum Phosphor zu einem breiten Duplett mit 70 Hz aufspaltet. Die wichtigsten Daten sind gemeinsam mit denen der literaturbekannten Allylcarbene, die durch die Reaktion von **2a** bzw. **2b** mit zwei Äquivalenten 1-Hexin erhalten werden, in Tabelle 3 zusammengefasst.

⁶³ Rüba, E.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1996.

Tabelle 3

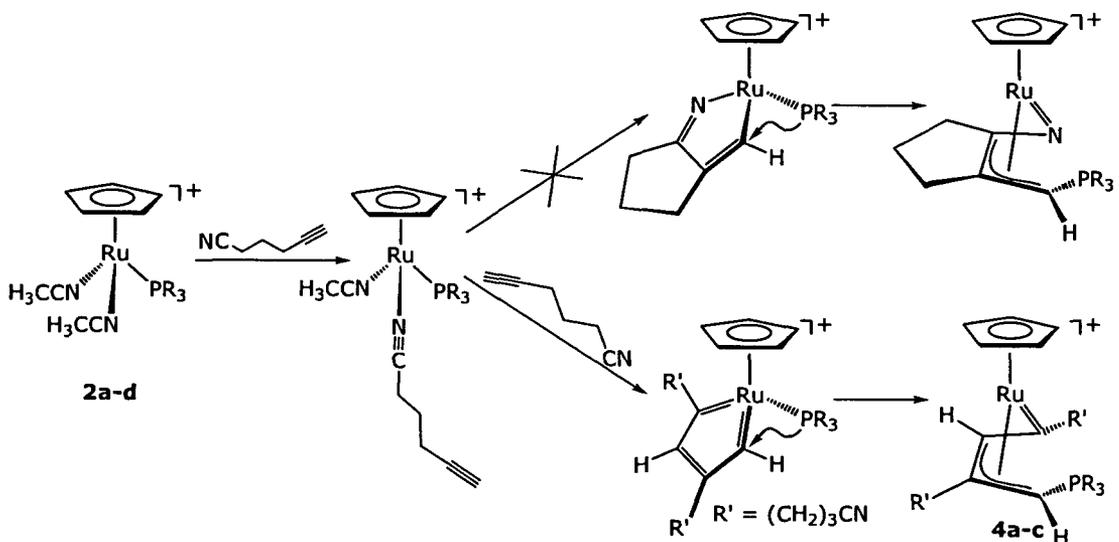


	¹ H-NMR (δ, ppm)		¹³ C-NMR (δ, ppm)				³¹ P-NMR (δ, ppm)			
	Cp	H ²	H ⁴	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	Cp	CN	PR' ₃
4a	5.09	4.50	5.62	266.5	77.4	103.6	32.3	84.2	122.1	30.7
4b	5.22	5.30	4.83	263.7	79.4	106.4	33.6	83.8	120.2	31.4
4c	5.21	4.96	5.38	265.8	69.4	105.6	30.1	84.3	120.2	31.8
R=ⁿBu										
R'=Ph	5.05	4.92	5.59	271.9	78.2	107.1	32.9	85.4	-	31.4
R=ⁿBu										
R'=Me	5.21	5.25	4.95	267.5	69.7	109.0	29.8	83.6	-	33.3

Das Resumee

Man erkennt die gute Übereinstimmung der charakteristischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten mit denen der Vergleichssubstanzen. Es wurden keine experimentelle Befunde erhalten, die auf die Entstehung eines Azametallazyklus hindeuten.

Schema 22



Vielmehr wurde gezeigt, dass unter den Versuchsbedingungen in allen Fällen Produkte oder Produktgemische erhalten wurden, die die Bildung des energetisch günstigeren Metallacyclopentatrien-Intermediats voraussetzen. Dieses entsteht offensichtlich auch, wenn -

wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde - der bifunktionelle Nitrilligand zunächst an das Rutheniumzentrum koordiniert.

Offensichtlich ist die Cyanogruppe von 5-Hexinsäurenitril zu labil gebunden, um durch den Chelateffekt bei gleichzeitiger Koordination der Alkinfunktionalität zur „Side-on“-Koordination gedrängt zu werden. Möglicherweise kommt auch keine Kupplungsreaktion zustande, da das eingesetzte Nitril nicht elektronenarm genug ist, um die Aktivierungsenergie dieses Schrittes ausreichend zu senken. In diesem Fall könnten weitere Versuche mit Substraten, die dem CN benachbarte elektronenziehende Gruppen tragen, eventuell eine Änderung im Reaktionsverhalten bewirken.

Durch diese Versuchsreihe konnte kein Beleg für den von Itoh^{57,58} postulierten Mechanismus gefunden werden, sondern im Gegenteil die klare energetische Begünstigung für die oxidative Kupplung zweier Alkine sowohl mittels DFT-Rechnungen als auch experimentell gezeigt werden.

2.2.2. Reaktionen mit 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin

Der zentralen Rolle von Metallzyklen als hochreaktive Zwischenprodukte bei der oxidativen Kupplungsreaktion zweier Alkine wurde in der Literatur schon früh Rechnung getragen. Mechanistische Studien an Cyclopentadienylkobalt-Komplexen⁶⁴ zeigen, dass die Regioselektivität der Zyklisierung durch die sterischen Eigenschaften der Substituenten am Alkin gesteuert wird. Da die oxidative Kupplung in jedem Fall energetisch günstig und stark exotherm ist, sind elektronische Faktoren hier von untergeordneter Bedeutung, und die Reaktion findet mit elektronenreichen Alkinen ebenso statt wie mit solchen, die elektronenziehende Substituenten haben. Bei Ruthenium-Halbsandwichkomplexen, die einen zusätzlichen Koliganden tragen, muss dieser sterische Einfluss wesentlich stärker zum Tragen kommen. Für die Stabilität des zyklischen Intermediats sind elektronische Einflüsse jedoch entscheidend. Itoh⁶⁵ konnte das bitykliche Kupplungsprodukt eines internen Diins mit terminalen Phenylgruppen am RuCp*Cl-Fragment als Einkristall erhalten und charakterisieren, da dieses durch die Konjugation mit den Phenylringen in 1,4-Position mesomeriestabilisiert ist.

Um die sterischen Einflüsse der Koliganden auf die Kupplung von sterisch anspruchsvollen Alkinen bei Verbindungen vom Typ [RuCp(CH₃CN)₂(L)]PF₆ (L = CH₃CN, PPh₃, PMe₃, PPh₂ⁿPr, PCy₃, SbPh₃) vergleichen zu können, wurden die Precursor-Komplexe **1**, **2a-d** und **3a** mit 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin umgesetzt. Dabei sollten die Phenylreste nicht nur als sterisch anspruchsvolle Substituenten fungieren und so die Reaktion mit einem weiteren Alkin oder die Umlagerung zu einem Folgeprodukt verhindern, sondern auch durch Konjugation mit den Doppelbindungen des Ruthenazyklus diesen stabilisieren und so isolierbar machen.

⁶⁴ Wakatsuki, Y.; Nomura, O.; Kitaura, K.; Morokuma, K.; Yamazaki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1907.

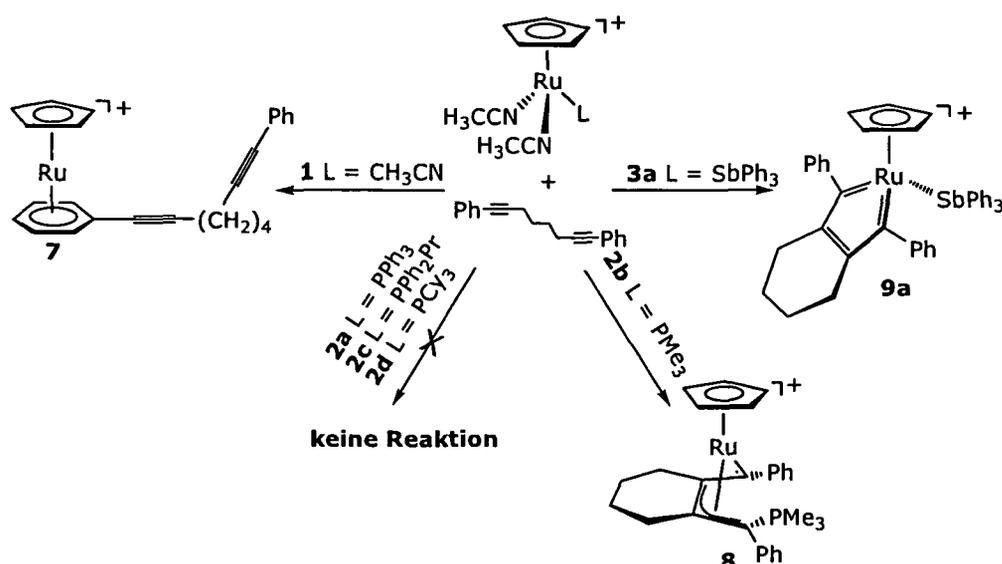
⁶⁵ Yamamoto, Y.; Arakawa, T.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12143.

Synthese und Charakterisierung

Die Verbindungen **1**, **2a-d** und **3a** wurden mit jeweils 1.2 Äquivalenten 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin in Methylenchlorid umgesetzt. Erwartungsgemäß zeigten die Ausgangsverbindungen grundsätzlich unterschiedliches Reaktionsverhalten. Der Trisacetonitril-Komplex **1** reagierte exotherm und innerhalb weniger Minuten unter Graugrünfärbung der Reaktionslösung. Nach Einengen der Lösung und Ausfällen des Produktes mit Diethylether konnte die Sandwich-Verbindung $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{C-Ph})]\text{PF}_6$ (**7**) als blassgrüner, luftstabiler Feststoff in 89% Ausbeute isoliert werden.

Bei den Monophosphinkomplexen **2a-d** macht sich der unterschiedliche Platzbedarf der PR_3 -Koliganden deutlich bemerkbar. Während **2a**, **2c** und **2d**, auch bei 50°C nach 48 Stunden nicht mit dem sterisch anspruchsvollen Diin reagierten, setzte sich der Trimethylphosphinkomplex **2b** innerhalb einer Stunde quantitativ zum tiefblauen Allylcarbenkomplex **8** um, der durch Einengen der Lösung und Fällen mit Diethylether in 90 % isolierter Ausbeute als luftstabiler Feststoff erhalten wurde.

Schema 23



Nach diesen Ergebnissen war es überraschend, dass Komplex **3a** mit Triphenylstibin als Koligand mit einem Kegelwinkel von 127° innerhalb von zwei Stunden das erwünschte Ruthenacyclopentatrien bildete. Dieses ließ sich durch Abziehen des Lösungsmittels und Waschen mit Petrolether in über 90 % Ausbeute als roter, luftempfindlicher Feststoff **9a** erhalten. Unter Inertgas ist diese Verbindung stabil, da durch das Fehlen benachbarter Wasserstoffatome keine Umlagerung in ein Butadienylcarben durch 1,2-H-Shift möglich ist, und die Verbindung zusätzlich durch die Konjugation des π -Systems über fast das ganze Molekül stark mesomeriestabilisiert ist.

Die Verbindungen **7**, **8** und **9a** wurden mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und **8** auch mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Zudem konnten von **7** Kristalle durch Abdampfen von Aceton erhalten werden, die für die Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **7** erkennt man die Signale der Protonen des nichtkoordinierten Phenylrings im erwarteten Bereich zwischen 7.73 und 7.10 ppm, während die des η^6 -koordinierten Aromaten typischerweise hochfeldverschoben zwischen 7.05 und 6.75 erscheinen. Das Cp-Signal ist ein Singulett bei 5.44 ppm, vergleichbar dem von $[\text{RuCp}(\text{Benzol})]^+$ bei 5.50 ppm. Zwei der CH_2 -Gruppen haben hochfeldverschobene Resonanzen im Bereich von 1.10 und 0.40 ppm, die durch Anisotropieeffekte durch die Nachbarschaft zu den Alkingruppen zu erklären sind. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das ansonsten keine charakteristischen Verschiebungen aufweist, liegt das Singulett der Cp-Kohlenstoffe bei 82.1 ppm.

Im Protonenspektrum von **8** sind die Signale des Phenylrings neben dem Phosphoratom an der Aufspaltung durch die Phosphorkopplung zu erkennen und erscheinen gegenüber dem am Carben-C sitzenden Aromaten leicht tieffeldverschoben ab 8.28 ppm. Das Cp-Singulett liegt bei 5.39 ppm. Die Methylprotonen der Phosphoniumgruppe verursachen ein Duplett mit einer P-H-Kopplungskonstanten von 12.5 Hz, ihre Phosphorverschiebung beträgt 33.8 ppm. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-zeigt eine Reihe von charakteristischen Signalen. Der quarternäre Carbenkohlenstoff ist einem stark tieffeldverschobenen Duplett bei 245.2 ppm mit $J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz zuzuordnen. Die Resonanzen der übrigen, ebenfalls quarternären Kohlenstoffe der Allylgruppe erscheinen bei 80.3 (C^2), 110.0 (C^3) und 55.2 ppm (C^4), wobei letztgenanntes als breites Duplett mit einer PC-Kopplungskonstante von 63,8 Hz klar als Nachbar des Phosphoratoms zu identifizieren ist. Das Duplett der drei Methylsubstituenten weist eine Kopplung in derselben Größenordnung auf ($J_{\text{PC}} = 58.8$ Hz) und liegt bei 13.6 ppm.

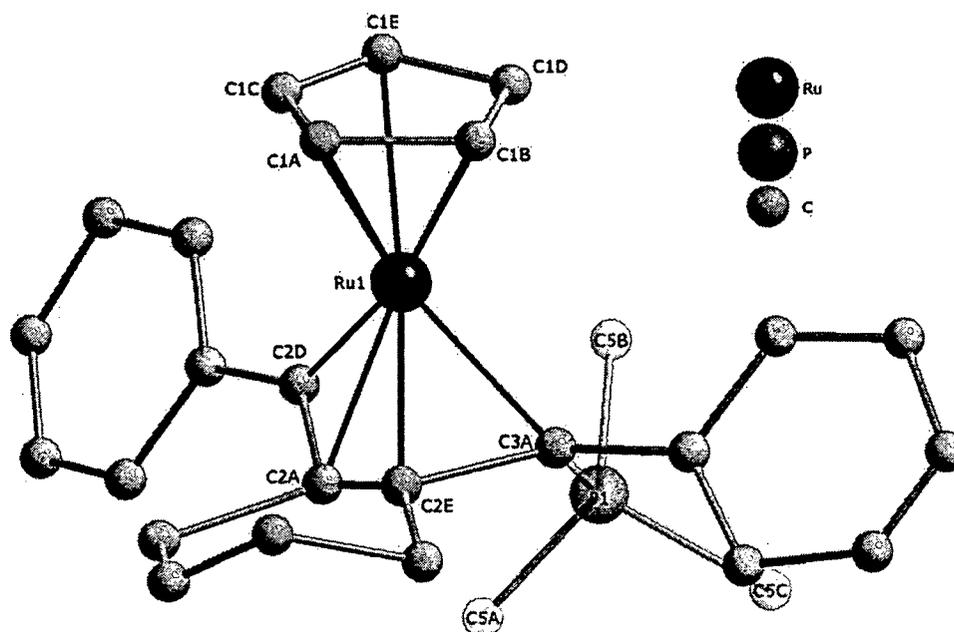


Abbildung 1

Festkörperstruktur von **8**. PF_6^- und Lösungsmittel werden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Aufgrund von Fehlordnungen der Allylkohlenstoffen können keine aussagekräftigen intermolekulare Abstände und Bindungswinkel angegeben werden.

Abbildung 1 zeigt die Festkörperstruktur des Allylcarben-Komplexes **8**. Durch Fehlordnungen der an das Ruthenium koordinierten Kohlenstoffatome sind die genauen Bindungsabstände und -winkel stark fehlerbehaftet. Dennoch liefern die kristallographischen Daten die erwartete Strukturinformation und bestätigen somit die aufgrund von NMR-Ergebnissen postulierte Struktur.

Der Biscarbenkomplex **9a** erzeugt aufgrund seiner C_2 -Symmetrie sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur wenige Signale. Im Protonenspektrum überlagern die Signale der Phenylgruppen des SbPh_3 -Liganden und der beiden Phenylsubstituenten am Carben-C im Bereich von 7.69 bis 7.17 ppm. Das Cp-Signal erscheint bei 5.48 ppm. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum liefert ein charakteristisches Signal für die beiden Carben-Kohlenstoffe mit einer Verschiebung von 312 ppm. Die zwei äquivalenten β -C-Atome des Metallazyklus geben ein ebenfalls tieffeldverschobenes Signal bei 172 ppm. Zwischen 162 und 128 ppm liegen die Signale der 30 aromatischen Kohlenstoffe, die sich jeweils zu einer der beiden Phenylspezies zuordnen lassen. Das Cp-Signal erscheint bei 93 ppm und die vier CH_2 -Kohlenstoffe des Sechserings, von denen je zwei chemisch äquivalent sind, geben zwei Resonanzen bei 30 und 21 ppm.

Der Vergleich

Die Ausgangsverbindungen **1**, **2a-d** und **3a** wurden mit 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin umgesetzt, um Unterschiede in der Reaktivität gegenüber sterisch anspruchsvollen Diinen vergleichen zu können. $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (**1**) nimmt dabei eine Sonderstellung ein, da es im Gegensatz zu den Komplexen **2a-d** und **3a** leicht eine dritte Koordinationsstelle freigeben kann. Das führt im Experiment dazu, dass einer der Phenylsubstituenten des Diins über das π -System an das Rutheniumzentrum koordiniert. Diese Reaktion ist nicht nur stark exotherm, wie man an der Erwärmung und der kurzen Reaktionszeit erkennen kann, sie setzt auch keinerlei Umordnung des Diins voraus, wie sie für die Konkurrenzreaktion, die oxidative Kupplung nötig ist. Aus der Literatur ist bekannt, dass Komplexe mit η^6 -koordinierte Aromaten zwar photolabile, aber unter thermischen Bedingungen äußerst stabile Verbindungen sind.⁶⁶

Vergleicht man das Verhalten der Monophosphinkomplexe **2a-d** bei der Umsetzung mit dem internen Diin, erkennt man deutlich den Einfluss sterischer Faktoren auf den Reaktionsablauf und somit die Bedeutung, die die Wahl des geeigneten Koliganden in metallorganischen Reaktionen hat.⁶⁷ Offensichtlich ist die Koordination des Diins, die Voraussetzung für die oxidative Kupplungsreaktion ist, nur bei Phosphinen mit kleinem Kegelwinkel ($\theta(\text{PMe}_3) = 118^\circ$) möglich. Die übrigen eingesetzten Phosphine beanspruchen Winkel von mehr als 130° am Metallzentrum und verhindern so die Bindung des Diins auch bei erhöhten Reaktionstemperaturen. Liegen also keine sterischen Hinderungen vor, bildet sich der Metallazyklus und reagiert sofort durch intramolekularen Phosphinangriff am Carbenkohlenstoff zum Allylcarbenkomplex **8** weiter.

⁶⁶ a) Trost, B. M.; Older, C. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2544. b) McNair, A. M.; Schrenk, J. L.; Mann, K. R. *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 2633.-40.

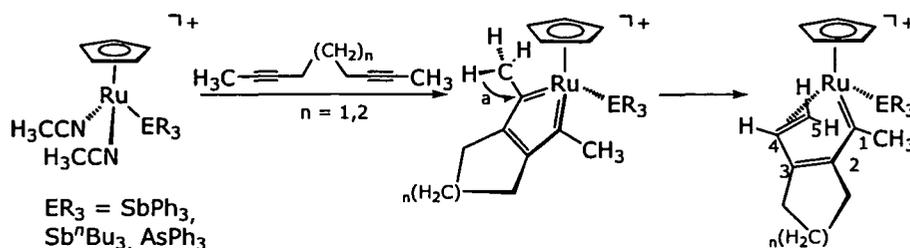
⁶⁷ Schmid, R.; Kirchner, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2609.

Überraschenderweise reagiert der Triphenylstibinkomplex **3a** bei Raumtemperatur mit 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin zum mesomeriestabilisierte Ruthenacyclopentatrien-Komplex **9a**. Offenbar ist durch den längeren Ru-Sb-Bindungsabstand und dem somit kleineren Kegelwinkel des Liganden bei dem Triphenylstibinkomplex **3a** ausreichend Raum für die Alkinkoordination am Rutheniumzentrum und es bildet sich **9a**. Da keine Spuren von stabilen Nebenprodukten wie $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-PhSbPh}_2)]\text{PF}_6$ und $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{SbR}_3)_2]\text{PF}_6$, die sich bilden, wenn die Ru-Sb-Bindung gelöst wird, nachweisbar waren, ist auszuschließen, dass die Koordination des Substrats nur durch Dissoziation des Koliganden möglich war.¹² Das lässt den Schluss zu, dass bei Koliganden mit Kegelwinkeln in der Größenordnung von 127° , wie bei Triphenylantimon, die „Side-on“-Koordination des Phenyl-substituierten Diins gerade noch möglich ist. Anders als Phosphin-Liganden sind Stibine nicht nukleophil genug, um den elektrophilen Carbenkohlenstoff anzugreifen. Da durch das quarternäre β -C-Atom weitere Umlagerungsmöglichkeiten, die im nächsten Kapitel eingehend diskutiert werden, ausgeschlossen werden können, ist der gebildete Metallazyklus in Abwesenheit anderer Reaktionspartner über lange Zeit auch in Lösung stabil.

2.3. Reaktion der RuCp-Monostibinkomplexe mit Alkinen

Im Vorfeld dieser Arbeit zeigte unsere Arbeitsgruppe erstmals am Beispiel der Umsetzung von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{ER}_3]\text{PF}_6$ (mit $\text{ER}_3 = \text{SbPh}_3, \text{Sb}^t\text{Bu}_3$ und AsPh_3) mit 2,8-Decadiin, 2,7-Nonadiin, 1-Hexin und Benzylacetylen, dass sich kationische Metallacyclopentatrien-Komplexe mit α -Alkylsubstituenten durch 1,2-H-Shift in Butadienylcarbene umlagern.⁶ Im Gegensatz dazu reagieren die analogen Phosphinkomplexe zu den im vorigen Kapitel behandelten Allylcarbenen. Bis dahin waren derartige 1,2-H-Wanderungen verbunden mit der Umlagerung vom Carben zum Olefin nur von elektrophilen Alkylenen und Fischer-carbenen bekannt.⁶⁸ Das einzige literaturbekannte Beispiel eines Butadienylcarbena wird durch die Reaktion eines Osmacyclopentatriens mit *tert.*-Butylamin erhalten.¹⁸ Die Reaktion ist basenkatalysiert und läuft nur langsam und in Gegenwart des Amins unter Erwärmen ab. Im Gegensatz dazu lagern sich die Ruthenazyklen bei Raumtemperatur ohne Gegenwart eines Katalysators quantitativ zum Butadienylcarben um. Schema 24 zeigt die Reaktion von internen Diinen mit $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{ER}_3]\text{PF}_6$.

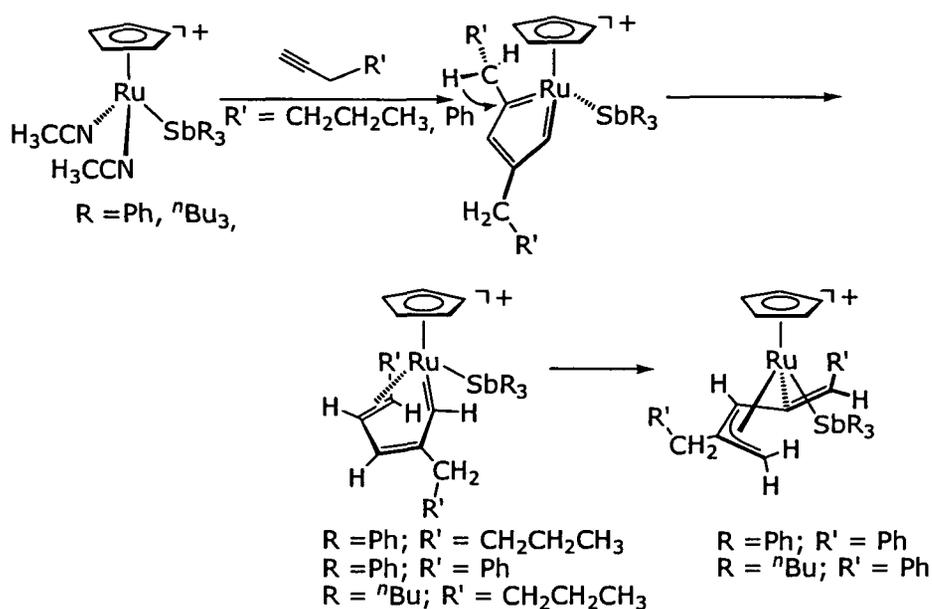
Schema 24



⁶⁸ a) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 827. b) Heinekey, D. M.; Radzewich, C. E. *Organometallics* **1998**, *17*, 51. c) Bodnar, T.; Cutler, A. R. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, C13. d) Fischer, E. O.; Held, W. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, C59.

Desweiteren wurde die Reaktion von $[\text{RuCpSbR}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ mit terminalen Alkylacetylenen untersucht. Sie führt, wie in Schema 25 dargestellt ist, ebenfalls zu Butadienylcarbenen, die in 1,3-Position substituiert sind, da beim oxidativen Kupplungsschritt aus sterischen Gründen ausschließlich die Kopf-Schwanz-Kupplung der Alkine stattfindet. Bei Verwendung von Benzylacetylen reagiert das Butadienylcarben in einem weiteren Umlagerungsschritt zum stabilen Endprodukt, einem Allyl-Vinyl-Komplex weiter. Dieses Endprodukt wird bei Verwendung von Tributylstibin als Kolliganden direkt erhalten.

Schema 25



Bei allen Experimenten erfolgte die Umsetzung zum Butadienylcarben-Komplex bzw. zum Folgeprodukt in exzellenten Ausbeuten und ohne detektierbare Nebenprodukte. Im Zuge dieser Arbeit wurde der mechanistische Ablauf dieser Reaktion eingehend untersucht und eine Reihe neuer Umlagerungsprodukte synthetisiert, isoliert und charakterisiert.

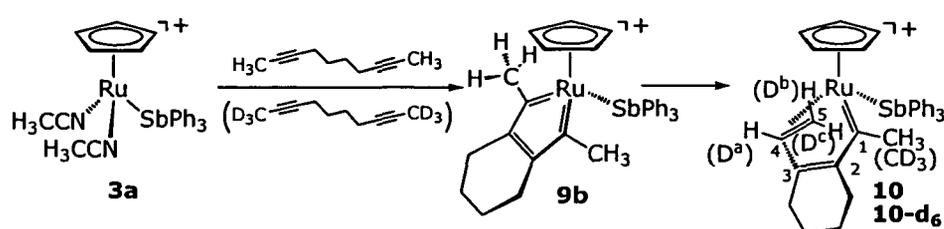
2.3.1. Reaktion mit 2,8-Decadiin – Mechanistische Untersuchungen

Die Reaktion von **3a** mit 2,8-Decadiin⁶ führt über das Ruthenacyclopentatrien (**9b**) zum Butadienylcarben-Komplex **10**. Die Bildung des metallazyklischen Intermediats **9b** wurde mittels ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen belegt. Besonders charakteristisch für dieses Biscarben sind die ^{13}C -Verschiebungen der α - und β -Kohlenstoffatome, die aufgrund der Symmetrie des Moleküls je ein Signal bei 330.3 (C^α) und 171.3 ppm (C^β) liefern. Die außergewöhnliche Tieffeldverschiebung spricht für die angegebene Struktur des Komplexes und stimmt sowohl mit den spektroskopischen Daten der analogen Phenyl-substituierten Verbindung **9a** überein, als auch mit Signalen von $[\text{RuCp}(\text{C}=\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{CH}_2)_4)(\text{PCy}_3)]^{\text{+}}$ ⁵² mit den entsprechenden ^{13}C -Resonanzen bei 325.6 und 170.6 ppm.

2.3.1.1. Untersuchungen mit isoto­penmarkiertem 2,8-Decadiin-d₆

Die Umlagerung von **8b** zu **9** erfordert formal einen 1,2-H-Shift. Um zu klären, ob eine derartige Wanderung des Wasserstoffatoms ein inter- oder intramolekularer Prozess ist, wurde aus Methylidid-d₃ und 1,7-Octadiin das deuterierte 2,8-Decadiin-d₆ synthetisiert und mit **3a** umgesetzt. Aus dieser Reaktion wurde **9-d₆** quantitativ erhalten. Der Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit dem des nicht isoto­penmarkierten Komplexes **9** zeigt die vollständige Abwesenheit der Signale der Methyl-Protonen und der CH=CH₂-Gruppe. Das Spektrum liefert keinen Hinweis auf Protonen an einer der erwarteten Positionen. Bei einem intermolekularem Mechanismus mit Beteiligung des Lösungsmittels wäre jedoch mit Protonensignalen durch Austausch mit dem nicht deuterierten Lösungsmittel zu rechnen.

Schema 26



Das ²H-NMR-Spektrum von **10-d₆** zeigt lediglich vier Signale für die Deuteriumatome bei 4.89 - 4.31 (D^a), 3.22 - 2.37 (D^c), 2.15 (CD₃) und 1.47 - 1.03 (D^b) ppm. Die NMR-Daten liefern keinen Hinweis auf einen H/D-Tausch zwischen den Komplexen und dem Lösungsmittel. Zusätzlich wurde ein „Crossover“-Experiment durchgeführt, bei dem **3a** stöchiometrisch mit einer äquimolaren Mischung des Deuterium-markierten 2,8-Decadiin-d₆ und des nicht markierten 2,8-Decadiins in Aceton-d₆ bei Raumtemperatur umgesetzt wurde. NMR-Messungen der Reaktionsmischung zeigten, dass ausschließlich die Produkte **10** und **10-d₆** entstanden, aber keine teilweise isoto­penmarkierten Verbindungen, die durch H/D-Tausch zwischen den beiden Spezies entstehen müsste. Daher ist anzunehmen, dass die Wanderung des Wasserstoffs nach einem intramolekularen Mechanismus abläuft.

Bei der Umsetzung mit dem deuterierten Diin ergaben wiederholte NMR-Messung eine deutlich längere Reaktionszeit. Tauscht man bei einer chemischen Reaktion im Edukt ein Atom gegen eines seiner schwereren Isotope, so ist in den Fällen eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten, in denen das Isotop direkt oder indirekt am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Da die Größenordnung kinetischer Isotopeneffekte abhängig vom Massenunterschied der Isotopen ist, findet man bei H/D-Tausch einen sehr hohen Wert für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_H/k_D . Man spricht vom primären kinetischen Isotopeneffekt, wenn das Verhältnis k_H/k_D Werte zwischen 2 und 8 annimmt. Das ist der Fall, wenn im Zuge der Reaktion eine C-H/C-D-Bindung gespalten wird. Die Ergebnisse der Untersuchung kinetischer Isotopeneffekte erlauben Rückschlüsse auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, sowie die Struktur seines Übergangszustandes. Die Ursache des primären kinetischen Isotopeneffekts liegt in der Erhöhung der Aktivierungsenergie für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, in dem auch die C-H/C-D-Bindung gespalten

wird. Dafür muss die Dissoziationsenergie aufgebracht werden, die durch die Potentialkurve für den anharmonischen Oszillators beschrieben wird. Diese entspricht der Differenz zwischen der Nullpunktsenergie des Oszillators und dem Potential für einen unendlich großen Abstand zwischen den Bindungspartnern. Da die Nullpunktsenergie mit steigender Masse der Bindungspartner abnimmt, ist diese für C-D-Bindungen kleiner als für C-H-Bindungen. Aus diesem Grund steigt die Dissoziationsenergie im Falle des schwereren Isotops an und damit verbunden auch die Aktivierungsenergie für die Bindungsspaltung. Die Lage des Energiemaximums auf der Reaktionskoordinate ist von der Gesamtenergie des Übergangszustands abhängig, weshalb auch weitere Faktoren wie die Deformation von Bindungswinkeln, Solvatationseffekte oder sterische Abstoßungen eine große Rolle spielen können. Im untersuchten Fall kann neben dem primären kinetischen Isotopeneffekt auch ein sekundärer α -Isotopeneffekt zum Tragen kommen, bei dem die durch den Isotopenaustausch variierte Bindung während der Reaktion nicht gespalten wird. Diese Effekte sind in der Regel kleiner als primäre kinetische Isotopeneffekte. Sie werden durch den unterschiedlichen Einfluss der Hybridisierung und der Hyperkonjugation auf die Energie der Nullpunktsschwingung der C-H/C-D-Bindung hervorgerufen und weisen üblicherweise k_H/k_D -Werte zwischen etwa 0,7 und 1,5 auf.

Zur Berechnung des primären Isotopeneffekts wurden zunächst die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von **3a** mit 2,8-Decadiin bzw. mit dem isotopenmarkierten 2,8-Decadiin- d_6 ermittelt. Dazu wurden jeweils 50 mg der Ausgangsverbindung in Aceton- d_6 gelöst und mit einem Äquivalent Diin versetzt. Ab diesem Zeitpunkt wurden bis zum Ende der Reaktion in festgelegten Zeitintervallen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von den Reaktionslösungen gemessen, die mit 10 μL Nitromethan als internem Standard versetzt waren.

Anhand der Signalintensitäten der Cp-Resonanz von Edukt-, Intermediat- und Produktkomplex wurden die Konzentrationen als Funktion der Zeit ermittelt. In den Abbildungen 1 und 2 sind exemplarisch je drei $^1\text{H-NMR}$ -Spekten der beiden Reaktionen gegenübergestellt.

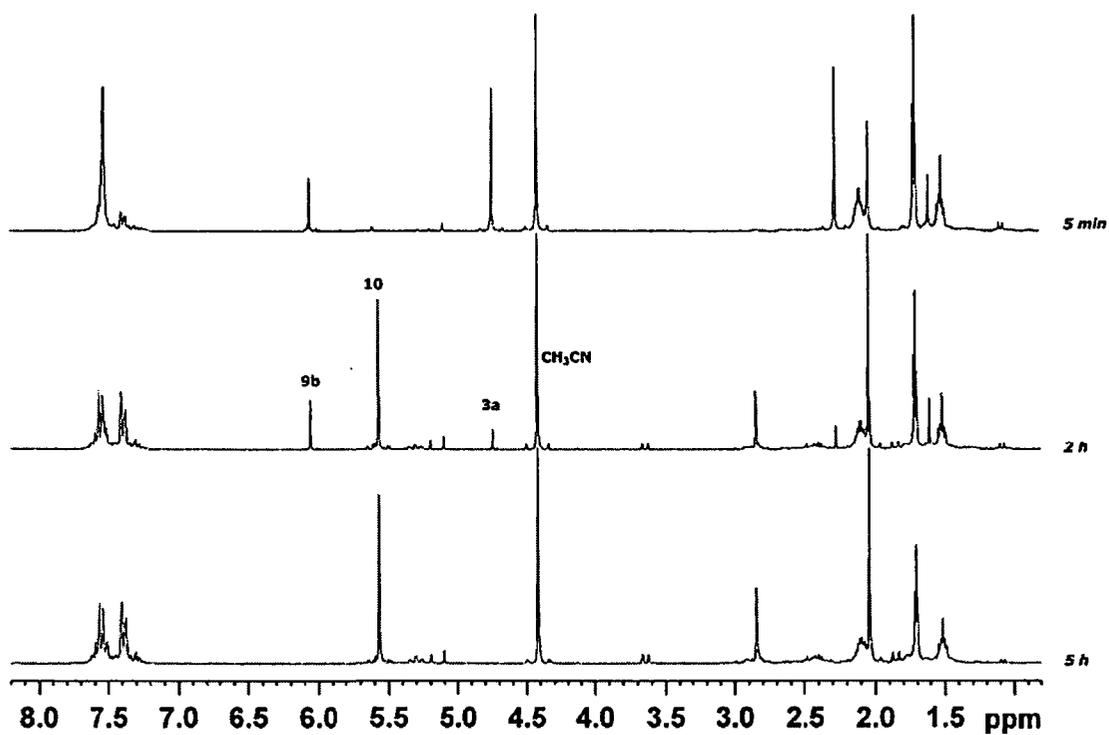


Abbildung 2

^1H -NMR-Spektren der Reaktion von **3a** mit 2,8-Decadiin in 0.5 mL Aceton- d_6 nach 5 Minuten, 2 Stunden und 5 Stunden. Man erkennt zunächst nur die Signale der Cp-Ringe von Edukt **3a** bei 4.74 ppm und von Intermediat **9b** bei 6.08 ppm. Nach ist nur mehr das Produkt **10** (5.56 ppm) vorhanden. Das Referenzsignal von Nitromethan erscheint bei 4.30 ppm.

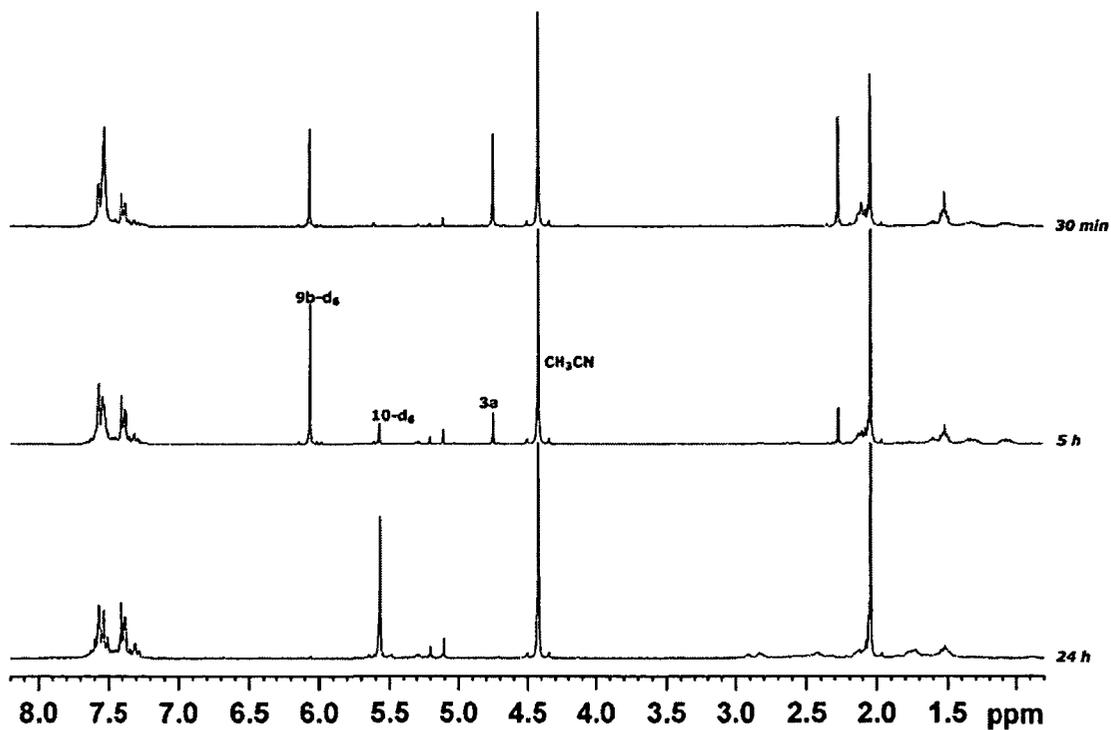


Abbildung 3

^1H -NMR-Spektren der Reaktion von **3a** mit 2,8-Decadiin- d_6 in 0.5 mL Aceton- d_6 nach 30 Minuten, 5 Stunden und 24 Stunden. Man erkennt zunächst nur die Signale der Cp-Ringe von Edukt **3a** bei 4.74 ppm und von Intermediat **9b-d₆** bei 6.08 ppm. Nach ist nur mehr das Produkt **10-d₆** (5.56 ppm) vorhanden. Das Referenzsignal von Nitromethan erscheint bei 4.30 ppm.

Aus den erhaltenen NMR-Daten, die in den Diagrammen 1 und 2 als Funktionen der Zeit dargestellt sind, wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen k_H und k_D bestimmt.

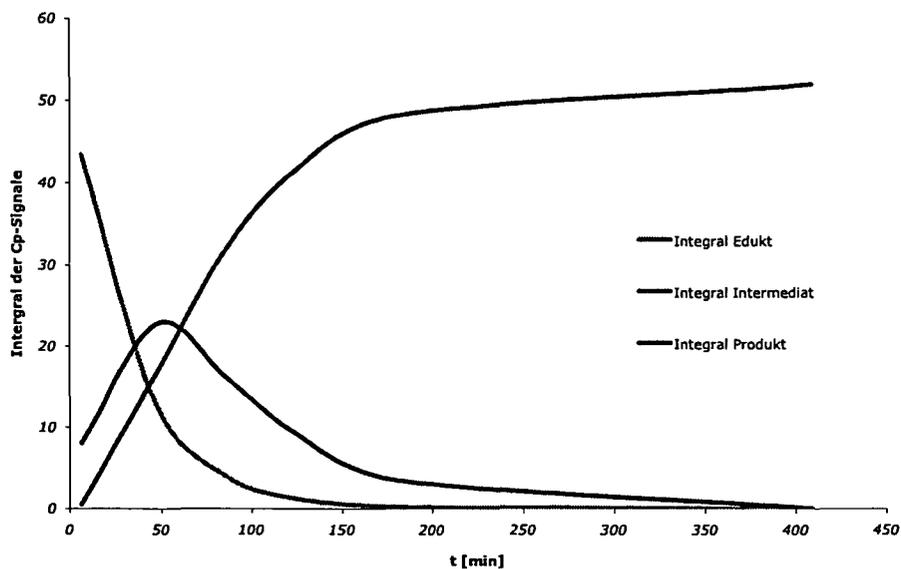


Diagramm 1

Flächenintegrale der ^1H -Cp-NMR-Signale von Edukt **3a**, Intermediat **8b** und Produkt **9** als Funktion der Zeit. Als interner Standard wurden $10\ \mu\text{L}$ Nitromethan zugegeben, dessen Protonensignal willkürlich auf den Wert 100 gesetzt wurde.

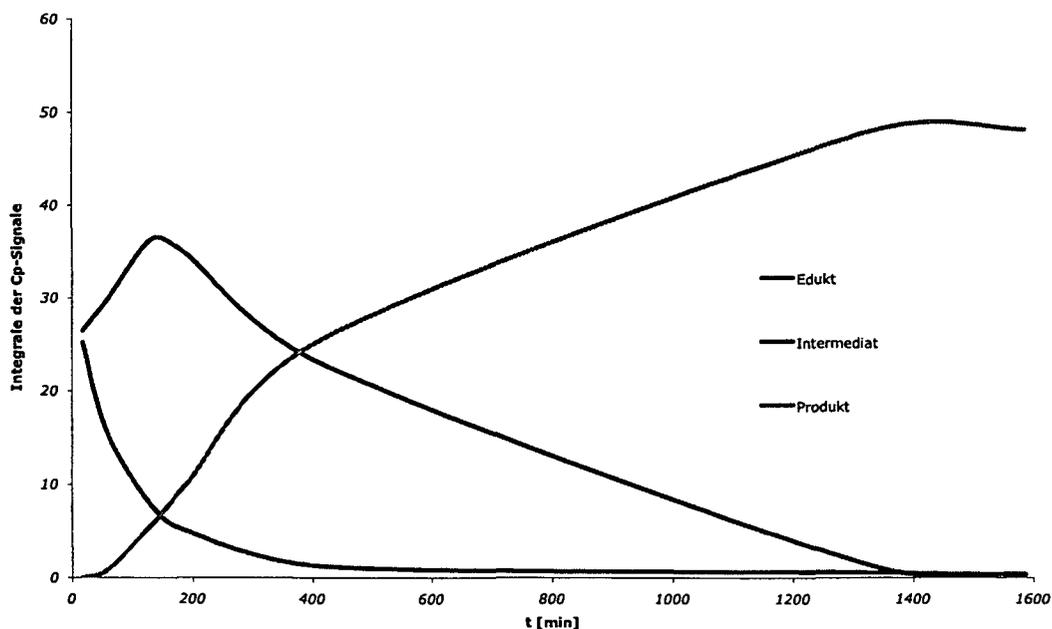


Diagramm 2

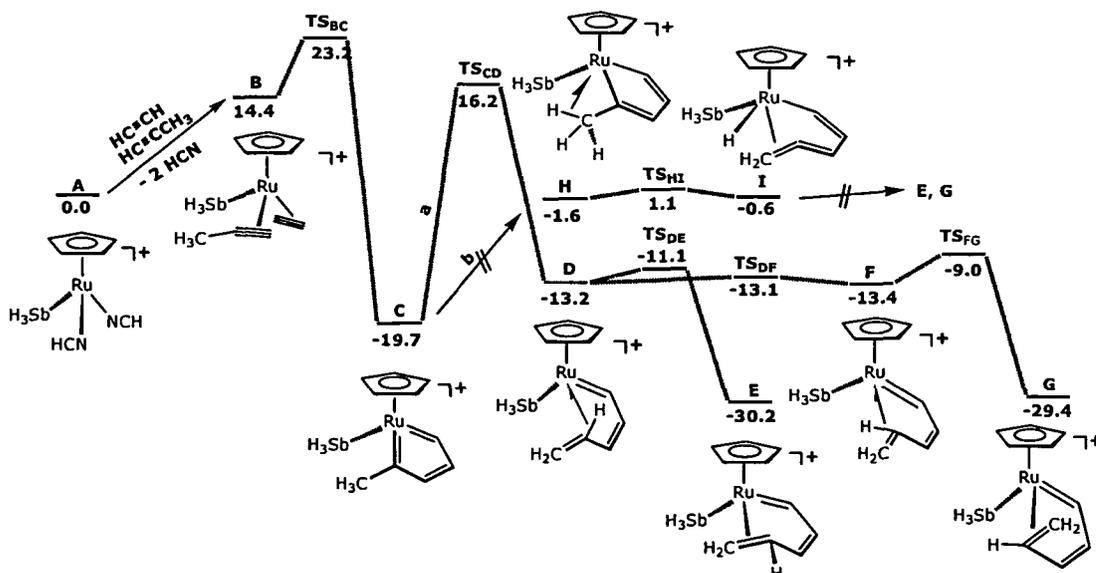
Flächenintegrale der ^1H -NMR-Cp-Signale von Edukt **3a**, Intermediat **8b-d₆** und Produkt **9-d₆** als Funktion der Zeit. Als interner Standard wurden $10\ \mu\text{L}$ Nitromethan zugegeben, dessen Protonensignal willkürlich auf den Wert 100 gesetzt wurde.

Basierend auf diesen Messdaten wurde das Verhältnis k_H/k_D (25°C) = 10.0±0.5 errechnet. Das ist ein sehr hoher Wert für den primären kinetischen Isotopeneffekt, der möglicherweise nicht nur dadurch zustande kommt, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die C-H- (bzw. C-D-) Bindung gespalten wird. Es ist anzunehmen, dass auch Beiträge von sekundären Isotopeneffekten durch die Deuteriumatome, die nicht direkt an der Reaktion beteiligt sind, dazu führen, dass die Bildung von **9** zehnmal so schnell abläuft wie die von **9-d₆**. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente stehen mit einer direkten 1,2-H-Wanderung im Einklang und sprechen eindeutig für den intramolekularen Reaktionsmechanismus.

2.3.1.2. DFT-Rechnungen zum Mechanismus

Um die experimentellen Befunde zu untermauern, wurden DFT/B3LYP-Berechnungen mit Gaussian98 durchgeführt, bei denen der Modellkomplex $[\text{RuCp}(\text{SbH}_3)(\text{NCH})_2]^+$ (**A**) mit den Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CH}$ und $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ als Modellssubstrate umgesetzt wurde. Schema 27 zeigt das Energieprofil (in kcal/mol) für die Gesamtreaktion von **A** zu den beiden isomeren Butadienylcarben-Komplexen **E** und **G**. Die Zuverlässigkeit der theoretischen Berechnungen spiegelt sich in der, trotz fehlender Substituenten bei den Modellkomplexen, guten Übereinstimmung der berechneten Geometrien der Butadienylcarbenkomplexe **E** und **G** mit den Festkörperstrukturen der verwandten Komplexe **10** und $[\text{RuCp}(=\text{CHC}(\text{tBu})\text{CH}-\eta^2-\text{CH}=\text{CH}-\text{tPr})(\text{SbPh}_3)]\text{PF}_6$.⁶

Schema 27

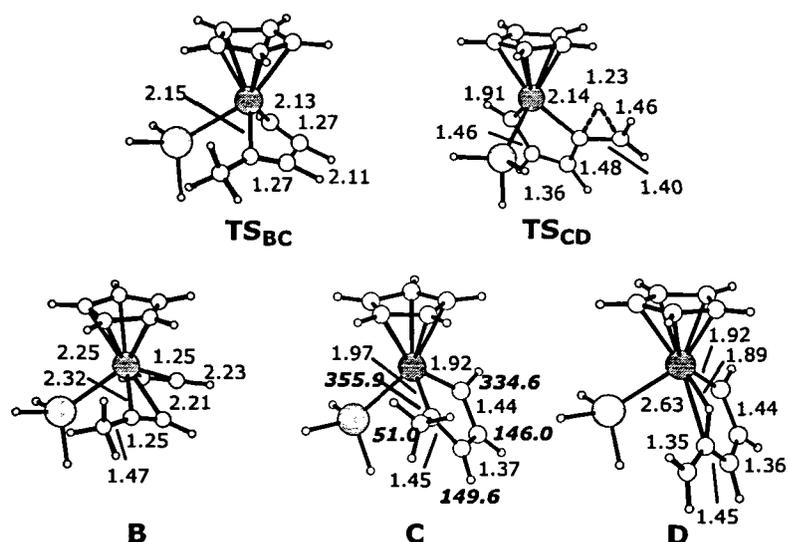


Die Gesamtreaktion von **A** nach **E** bzw. **G** ist exotherm und setzt eine Energie von -30.2 und -29.4 kcal/mol frei.

In den Schemata 28 und 29 sind die berechneten Geometrien der Verbindungen **B** bis **G** und die korrespondierenden Übergangszustände TS_{Bc} bis TS_{Fg} detailliert mit den aussagekräftigsten Bindungsabständen sowie charakteristischen, berechneten ^{13}C -NMR-Verschiebungen dargestellt.

Im ersten Schritt werden die hemilabil gebundenen Nitrile durch die beiden Alkine substituiert und bilden den Bisacetylen-Komplex **B**. Dieser Prozess verläuft dissoziativ, wie man aus literaturbekannten Untersuchungen weiß,⁶⁹ da der alternative assoziative Mechanismus eine vorübergehende η^3 -Koordination des Cp-Rings erfordert, damit die 18-Elektronenregel erfüllt ist. Die Substitutionsreaktion $A + 2 HC\equiv CH \rightarrow B + 2 HCN$ ist endotherm und erfordert eine Energie von 14.4 kcal/mol. Die oxidative Addition der „side-on“-koordinierten Alkin-Liganden von **B** führt in einem symmetrieerlaubten Kupplungsschritt zum koordinativ gesättigten Metallacyclopentatrien **C**. Die Energiebarriere dafür beträgt, wie an der Lage des Übergangszustandes TS_{BC} abzulesen ist, nur 8.8 kcal/mol. Die Bildung von **C** ist mit 34.1 kcal/mol stark exotherm. In diesem Reaktionsschritt bildet sich eine neue C-C-Bindung, was an der Abnahme der C-C-Abstände von 2.73 Å in **B** über 2.11 Å in TS_{BC} bis 1.37 Å in **C** zu erkennen ist. Dieser Wert ist charakteristisch für eine C=C-Doppelbindung. Gleichzeitig müssen sich die beiden Acetylen-Liganden räumlich umorientieren, wodurch die Ru-C-Bindungsstärke zunimmt, und die Ru-C-Bindungslängen von 2.33 und 2.25 Å (**B**), über 2.15 und 2.13 Å (TS_{BC}) bis 1.92 und 1.97 Å (**C**) abnehmen, während die C-C-Abstände zunehmen.

Schema 28



Bei dieser Umorganisation ähnelt der Übergangszustand eher dem Bisacetylen-Komplex als dem Metallazyklus. Die C_α - C_β -Bindungsabstände haben noch starken Dreifachbindungs-Charakter mit jeweils 1.27 Å verglichen mit 1.25 Å im Ausgangskomplex **B**, während C_β und $C_{\beta'}$ noch nicht aneinander gebunden sind, wie der Abstand von 2.11 Å zeigt. Die berechnete Struktur von **C** zeigt gute Übereinstimmung mit verwandten Verbindungen, die RuCpBr⁻¹⁹ bzw. RuCp⁺-Fragmente⁷⁰ tragen. GIAO-Berechnungen, die auf der optimierten Struktur von **C** basieren, ergeben ¹³C-NMR-Verschiebungen für C_α , C_β und die Methylgruppe, die verglichen mit

⁶⁹ Luginbühl, W.; Zbinden, P.; Pittet, P. A.; Armbruster, T.; Bürgi, H.-B.; Merbach, A. E.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2350.

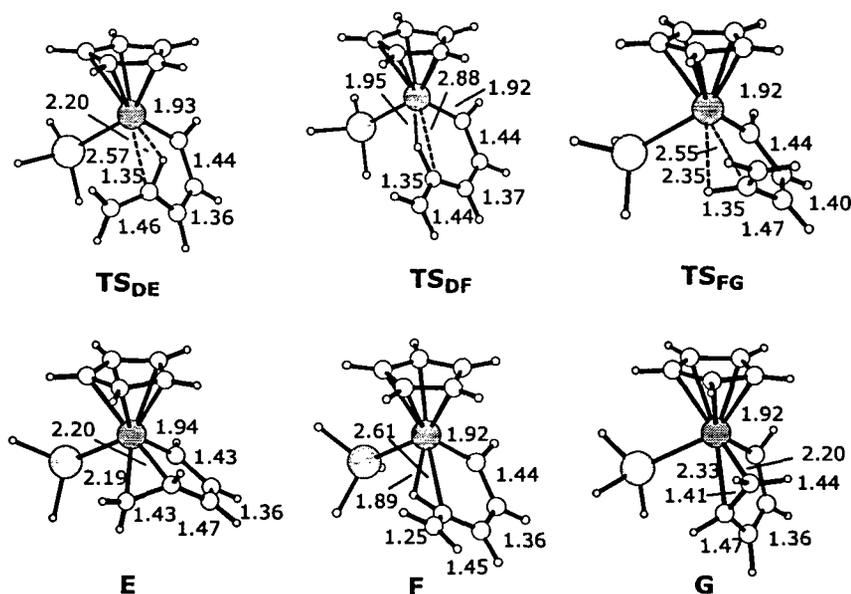
⁷⁰ Ernst, C.; Walter, O.; Dinjus, E.; Arzberger, S.; Görls, H. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 801.

experimentell gefundenen Daten ähnlicher Verbindungen gute Übereinstimmung zeigen. So liegen die berechneten Signale der Modellverbindung **C** bei 355.9, 149.4 und 51.0 ppm und somit annähernd deckungsgleich mit den entsprechenden Resonanzen von $[\text{RuCp}(=\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{CH}_2)_4)(\text{SbPh}_3)]^+$ (**9b**), deren Werte bei 330.3, 171.3 und 53.5 ppm liegen. Sowohl in der Modellverbindung **C** als auch im realen Komplex **9b** ist die deutliche Tieffeldverschiebung der Signale des CH_3 -Substituenten ein Indikator für die Azidität der Protonen, also für die leichte Spaltbarkeit der C-H-Bindung. Daher sollte **C** eine direkte 1,2-H-Wanderung eingehen können (Weg **a**) und über TS_{CD} das Intermediat **D** bilden, das außer der Ru=C-Doppelbindung auch eine agostische C-H-Bindung aufweist. Die Bildung von **D** ist endotherm (6.5 kcal/mol) und hat eine vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie von 35.9 kcal/mol. Bei Wasserstoff-Wanderungen sind Lösungs- und Tunneleffekte möglich, die die hohe Aktivierungsbarriere absenken können.⁷¹ Derartige Effekte können jedoch bei DFT-Rechnungen nicht berücksichtigt werden. Der Übergangszustand TS_{CD} liegt strukturell näher bei **D** als bei **C**, da die $\text{H}_3\text{C-C}$ -Bindung mit 1.40 Å schon Doppelbindungscharakter hat. Während dieses Reaktionsschritts verkürzt sich dieser Bindungsabstand von 1.50 Å (**C**) auf 1.35 Å (**D**) und entspricht damit einer üblichen C=C-Doppelbindung. Diese Umhybridisierung wird begleitet von der Protonenwanderung entlang der π -Wolke der C=C-Doppelbindung. Der Teilschritt mit der höchsten Aktivierungsenergie ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei der Reaktion zum Butadienylcarben ist es also die Umwandlung von **C** zu **D**, die auch die Spaltung der C-H-Bindung beinhaltet. Das steht auch in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen und lässt einen großen primären kinetischen Isotopeneffekt erwarten. Bedingt durch die hohe Aktivierungsenergie konnte die Analogverbindung von Intermediat **C** (**9b**) sogar bei Raumtemperatur mittels ^1H and ^{13}C -NMR-Spektroskopie detektiert werden. Zur Abschätzung des kinetischen Isotopeneffekts für die Reaktion von **C** zu **D** wurde die Differenz der Nullpunktsenergien im Übergangszustand TS_{CD} bei Austausch der H-Atome gegen Deuterium berechnet. Dabei ergibt sich ein Wert von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 10.8$, der fast genau dem experimentell ermittelten Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 10.0 \pm 0.5$ entspricht. Wie man aus Schema 29 entnehmen kann, ergibt eine Rotation im Uhrzeigersinn über der Übergangszustand TS_{DE} das Butadienylcarben **E**. In dieser Verbindung nimmt die Butadienyl-Einheit eine verspannte *cis*-Konformation ein. Alternativ entsteht bei der Drehung gegen den Uhrzeigersinn über das Intermediat **F** das isomere Butadienylcarben **G**. Die Rotationsbarrieren sind sehr niedrig und betragen 2.1 kcal/mol für die Reaktion von **D** zu **E** und 0.1 bzw. 4.4 kcal/mol für die Umlagerungen von **D** zu **F** bzw. von **F** zu **G**. Da die Energiedifferenz zwischen den Isomeren **E** und **G** mit 0.8 kcal/mol extrem klein ist, hängt es von den Substituenten ab, welcher der beiden Komplexe tatsächlich bevorzugt entsteht, wie man anhand der oben zitierten Strukturen von **10** und $[\text{RuCp}(=\text{CHC}(\text{}^n\text{Bu})\text{CH-}\eta^2\text{-CH}=\text{CH-}\eta^2\text{-CH-}\eta^2\text{-Pr})(\text{SbPh}_3)]\text{PF}_6$ erkennen kann.

Ein alternativer Mechanismus für die Umwandlung von **C** zu Butadienylcarbennen könnte über eine C-H-Aktivierung unter β -Eliminierung ablaufen (Weg **b**) und Intermediate wie **H** und **I** hervorbringen.

⁷¹ Hess, B. A., Jr. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5897.

Schema 29



Thermodynamisch wäre die Bildung von **H** trotz der endothermen Reaktion mit einem Energiebedarf von 18.1 kcal/mol prinzipiell möglich. Kinetisch gesehen ist die Reaktion aus geometrischen Gründen kaum möglich und hätte daher eine unüberwindbar hohe Aktivierungsenergie. Aufgrund des Ru-C₀-CH₃-Winkels in **C** von 126.3° und des starren fünfgliedrigen Metallazyklus ist eine Annäherung einer Methyl-C-H-Bindung an das Metallzentrum praktisch unmöglich. Alle Versuche einen Übergangszustand für diesen Prozess zu ermitteln scheiterten. Interessanterweise benötigt die anschließende C-H-Bindungsspaltung durch β -Eliminierung nur eine Aktivierungsenergie von 2.6 kcal/mol um von **H** zum η^2 -Penta-1,3,4-trien-1-yl-Hydrid-Komplex **I** zu gelangen. Des Weiteren ist die Folgereaktion, um ausgehend von **I** zu **E** oder **G** zu gelangen völlig unklar. Der dafür notwendige reduktive Eliminierungsschritt erfordert aufwendige Umlagerungen und Umhybridisierungen und wird daher nicht leicht ablaufen, wenn man bei der experimentell bestätigten Annahme bleibt, dass die Gesamtreaktion einem intramolekularen Mechanismus gehorcht.

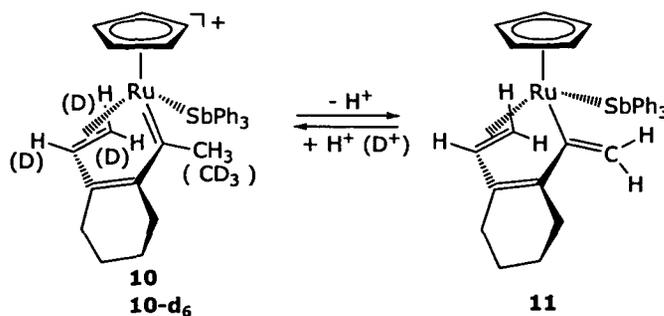
2.3.1.3. Reaktion unter basischen Bedingungen

Die Reaktion des dianionischen Osmacyclopentatrien-Komplexes $[\text{Os}(\text{en})_2(=\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_2)]^{2-}$ mit *tert.*-Butylamin zum Butadienylcarben¹⁸ und die starke Tieffeldverschiebung der Methylsignale von **8b** und **9** zeigen deutlich die Azidität der Methylprotonen, die in direkter Nachbarschaft zur elektrophilen Carben-Einheit stehen. Aus diesem Grund wurde die Reaktivität des Butadienylcarben-Komplexes **9** unter basischen Bedingungen untersucht.

Synthese

Setzt man **10** mit Butyllithium oder Triethylamin um, so bildet sich unter Deprotonierung der Methylgruppe der neutrale Komplex $\text{RuCp}(-\text{C}=\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}-\eta^2-\text{CH}=\text{CH}_2(\text{SbPh}_3)$ (**11**).

Schema 30

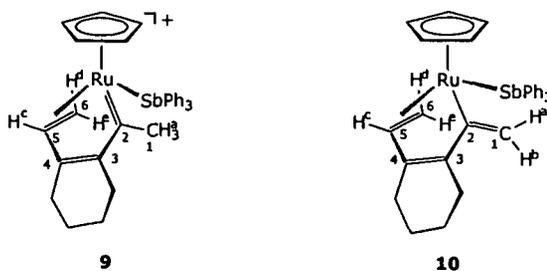


In Gegenwart des gebildeten Ammoniumsalzes ist die Verbindung jedoch nicht isolierbar, da die Verbindung durch die Anwesenheit der korrespondierenden Säure des Amins wieder protoniert wird. **11** wird in reiner Form in 68% Ausbeute erhalten, wenn eine Lösung von **10** in Methylenechlorid über basisches Aluminiumoxid chromatographiert wird, weil dadurch eine Reprotonierung des Produktes vermieden wird und zudem keine Salze entstehen können, die bei der Aufarbeitung abgetrennt werden müssen. Bei dieser Art der Herstellung wird die dunkelrote Lösung von **10** auf die Säule aufgegeben. Bei Kontakt mit dem basischen Aluminiumoxid erkennt man eine Farbänderung der mobilen Phase auf dunkelgelb, die die Bildung von **11** anzeigt. Diese Bande wird erschöpfend eluiert und enthält das saubere Produkt, das durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert wird. Der Tributylstibinkomplex **3b** reagierte unter diesen Bedingungen nicht.

Charakterisierung

Produkt **11** wurde mittels ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im Protonenspektrum erhält man charakteristische Dupletts für die Wasserstoffatome der Vinyleinheit $-\text{C}=\text{CH}_2$ bei 5.46 (H^b) und 4.68 (H^a) ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz. Zwei Dupletts sowie ein Triplett bei 4.79 (H^d), 2.73 (H^e) und 4.62 (H^c) ppm mit einer Kopplung von $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz sind den Protonen der Butadienyl-Einheit zuzuordnen. Das Singulett der Cp-Protonen liegt bei 4.82 ppm, die Kohlenstoffatome des Cp-Rings geben ein Signal bei 82.0 ppm. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Vinyl-Kohlenstoffs C^2 erscheint bei 161.0 ppm, die Resonanzen des koordinierten Olefins C^5 und C^6 liegen bei 62.6 und 31.5 ppm erwartungsgemäß hochfeldverschoben. Tabelle 4 vergleicht charakteristische NMR-Verschiebungen der Komplexe **10** und **11**.

Tabelle 4



	¹ H-NMR (δ, ppm)					¹³ C-NMR (δ, ppm)						
	H ^a , H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	Cp	Cp	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶
9a	2.84	5.30	3.63	1.86	5.56	89.3	44.6	337.0	190.0	160.1	76.1	50.7
10	4.68, 5.46	4.62	2.73	4.79	4.82	82.0	115.4	161.0	146.4	146.3	62.6	31.5

Da die Bildung von **11** bemerkenswerterweise reversibel ist, und die Zugabe von Säure quantitativ zum Ausgangskomplex **10** führt, wurde auch diese Reaktion mit Deuterierungsexperimenten untersucht. Dabei wurde mittels NMR-Spektroskopie festgestellt, dass die Zugabe von D₂SO₄ zu einer Lösung von **11** zum Isotopomer **10-d₃** führt. Die Methylgruppe wird durch H/D-Tausch vollständig deuteriert. Dieses Verhalten kann dahingehend interpretiert werden, dass **10** und **11** durch eine Gleichgewichtsreaktion entstehen, die in saurer Lösung zu **10** führt.

Zusätzlich wurden die Strukturen der Verbindungen **10** und **11** durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt. Die Festkörperstrukturen sind in den Abbildungen 4 und 5 wiedergegeben.

Die Festkörperstruktur von **10** ist als so genannte Klavierstuhlgeometrie zu bezeichnen, in der SbPh₃ und die C=C-Doppelbindung des koordinierten Olefins und das Carben die Position der Stuhlbeine innehaben. Die R=C(7)-Bindung ist mit 1.946(7) Å kurz und stimmt mit der angenommenen Carbenstruktur überein. Die Butadienyl-Einheit zeigt ein kurz-lang-kurz-Muster mit Bindungslängen von 1.33(1) Å für die C(8)=C(13)-, 1.48(1) Å für die C(13)-C(14)- und 1.41(1) Å für die C(14)=C(15)-Bindung, die aufgrund der η²-Bindung an das Metall etwas länger als die nicht koordinierte Doppelbindung ist. Die Ru-C-Abstände des koordinierten Olefins betragen 2.175(7) Å (Ru-C(14)) und 2.222(7) Å (Ru-C(15)).

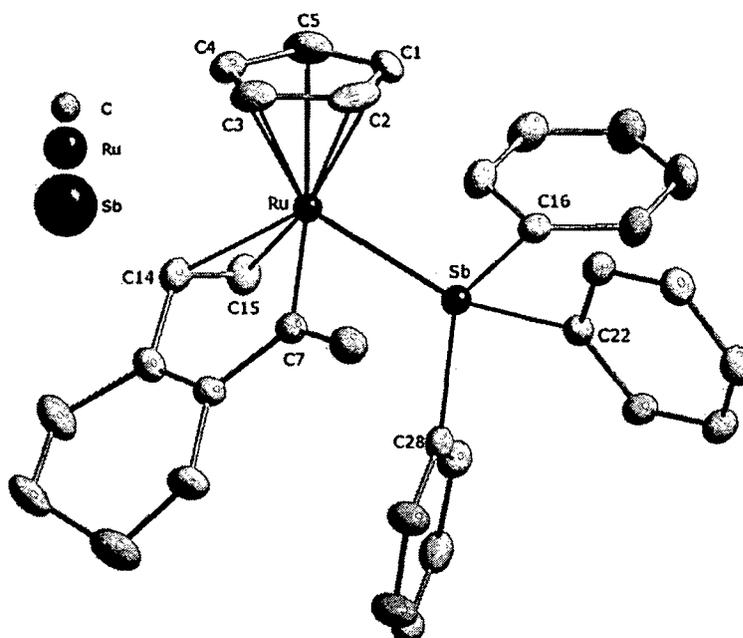


Abbildung 4

Festkörperstruktur von **10** mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- wird der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C(1-5)_m 2.239(6), Ru-C(7) 1.946(7), Ru-C(14) 2.175(7), Ru-C(15) 2.222(7), Ru-Sb 2.575(1), C(7)-C(8) 1.435(9), C(8)-C(13) 1.33(1), C(13)-C(14) 1.48(1), C(14)-C(15) 1.41(1), C(7)-C(8)-C(13) 113.2(6), C(8)-C(13)-C(14) 118.9(5), C(13)-C(14)-C(15) 120.9(7), Sb-Ru-C(7) 89.7(2).

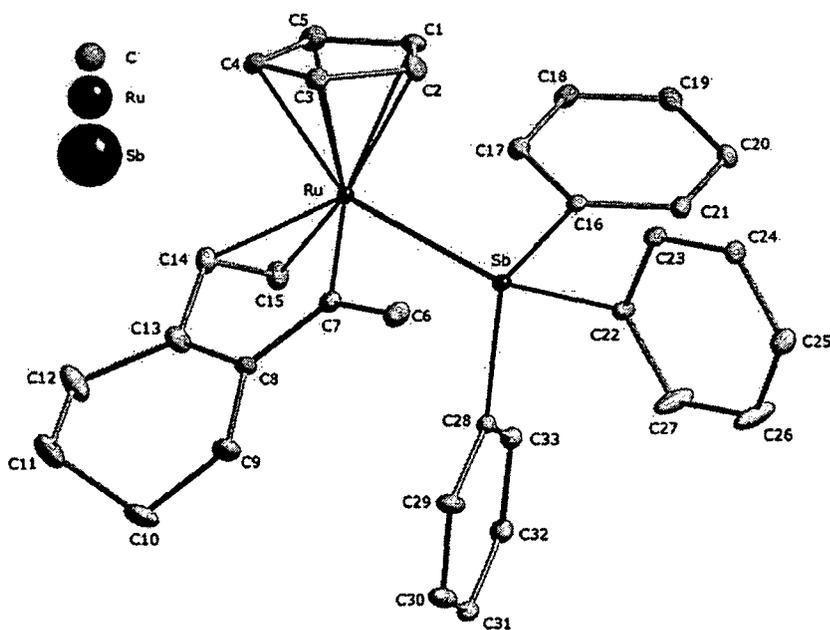


Abbildung 5

Festkörperstruktur von $[\text{RuCp}(-\text{C}=\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}-\eta^2-\text{CH}=\text{CH}_2](\text{SbPh}_3)$ (**11**) mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- wird der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C(1-5)_m 2.209(5), Ru-C(7) 2.092(4), Ru-C(14) 2.169(5), Ru-C(15) 2.188(5), Ru-Sb 2.529(1), C(6)-C(7) 1.346(6), C(7)-C(8) 1.459(9), C(8)-C(13) 1.328(6), C(13)-C(14) 1.482(6), C(14)-C(15) 1.393(7), C(7)-Ru-C(14) 78.4(1), C(7)-C(8)-C(13)-C(14) 2.7(6).

Die Kristallstruktur von **11** zeigt ebenfalls Klavierstuhlgeometrie. An den Positionen der Stuhlbeine befinden sich neben dem Stibin die η^2 -koordinierte C=C-Doppelbindung sowie die Vinyleinheit. Ein charakteristischer Unterschied zur Struktur von **9** ist an der Länge der Ru-C-Bindung zu erkennen, die mit einem Abstand von 2.092(4) Å einer Metall-Kohlenstoff-Einfachbindung entspricht. Die Ru-C-Abstände des „side-on“-gebundenen Olefins sind mit 2.169(5) und 2.188(5) Å für Ru-C(14) und Ru-C(15) etwas kürzer als in **9**, was durch die niedrigere Elektronendichte am Metall bei **11** erklärt werden kann. Auch bei dieser Struktur zeigt sich das für die Butadienyl-Einheit typische kurz-lang-kurz-Muster der Bindungsabstände von 1.328(6), 1.482(6) und 1.393(7) Å für die C-C-Bindungen C(8)-C(13), C(13)-C(14) und C(14)-C(15). Die Ru-Sb-Bindung hat eine Länge von 2.529(1) Å, die verglichen mit dem Ru-Sb-Abstand von **10** (2.575(1) Å) in einem ähnlichen Bereich liegt.

2.3.2. Reaktion mit terminalen Alkinen

Bisher wurde an verschiedenen Beispielen veranschaulicht, wie dramatisch Substituenteneffekte sowohl durch die Reste am Koliganden als auch am Alkin-Substrat den Reaktionsverlauf und somit die molekulare Struktur des Produktes beeinflussen. Bei der Umsetzung der Stibinkomplexe **3a** und **3b** zeigten sich die Reaktivitätsunterschiede deutlich bei der Umsetzung mit terminalen Alkinen vom Typ $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{R}'$ ($\text{R}' = \text{}^n\text{Pr, Ph}$).⁶ Dabei wurde zunächst das erwartete Butadienylcarben erhalten, das allerdings nur bei der Reaktion mit 1-Hexin das stabile Endprodukt darstellt. Setzt man Benzylacetylen ein, entsteht das Butadienylcarben nur als Intermediat, das in einem weiteren Umlagerungsschritt zu η^3 -Allyl-Vinyl-Komplexen weiterreagiert.⁷²

2.3.2.1. η^3 -Allyl-Acyl-Komplexe

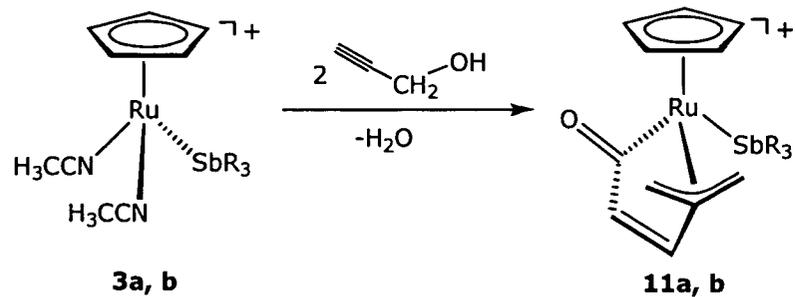
Ebenso wie mit Benzylacetylen konnte auch bei der Umsetzung von **3a** und **3b** mit Propargylalkohol $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ eine Änderung des Reaktionsverhaltens festgestellt werden.

Synthese

Die Ausgangsverbindungen **3a** und **3b** wurden bei Raumtemperatur in Methylenchlorid mit 2.5 Äquivalenten Propargylalkohol umgesetzt. Dabei färbte sich die Lösung dunkelbraun und die Produkte $[\text{RuCp}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCH}_2\text{-CH=CH-}\eta^1\text{-CO})(\text{SbR}_3)]\text{PF}_6$ (**11a**, **11b**) konnten durch Abziehen des Lösungsmittels und Waschen mit Diethylether oder Pentan zur Entfernung des überschüssigen Alkins in exzellenten Ausbeuten von mehr als 94% isoliert werden. Alternativ dazu ist auch eine chromatographische Aufarbeitung möglich, indem die Reaktionslösung über neutrales Aluminiumoxid mit Methylenchlorid als Eluens chromatographiert, und das Produkt als rotbraune Fraktion gesammelt wird.

Schema 31

⁷² Becker, E.; Mereiter, K.; Puchberger, M.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **2003**, *22*, 2124.



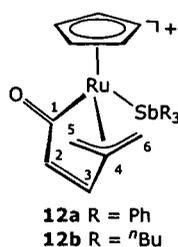
Bei den Komplexen **12a** und **12b** handelt es sich um rotbraune luftstabile Feststoffe, die in den meisten polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich sind.

Charakterisierung

Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden **12a** und **12b** mit ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- sowie Infrarot-Spektroskopie untersucht. In den IR-Spektren findet man die Carbonyl-Streckschwingung der Acyl-Gruppe bei 1688 (**12a**) bzw. 1678 cm^{-1} (**12b**), was für eine Abschwächung des Doppelbindungscharakters der C=O-Bindung durch die Nachbarschaft zum Ruthenium spricht.

Die NMR-spektroskopischen Daten werden am Beispiel von **12a** diskutiert. Analoge Befunde wurden auch für **12b** erhalten, die in Tabelle 5 gegenübergestellt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum liegt das Singulett des Cp-Rings bei 5.81 ppm. Die η^3 -koordinierte Allylgruppe liefert Signale im Bereich von 4.22 - 4.27 ppm (2H, $\text{H}^{5\text{anti}}$, $\text{H}^{6\text{anti}}$), bei 4.21 ppm (1H, $\text{H}^{6\text{syn}}$) und bei 4.02 ppm (1H, $\text{H}^{5\text{syn}}$). Die Wasserstoffatome an der nicht koordinierten Doppelbindung lösen zwei charakteristische Dupletts bei 7.36 (H^2) und 5.33 ppm (H^3) mit Kopplungskonstanten von 6.8 Hz aus. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das charakteristische Signal des Acyl-Kohlenstoffs bei 234.9 ppm, die nicht koordinierten olefinischen C-Atome geben Signale bei 150.0 und 147.8 ppm. Bei 119.4, 68.0 und 44.5 ppm liegen die Allylsignale in der Reihenfolge C^4 , C^5 und C^6 , und das Signal der Cp-Kohlenstoffe ist bei 93.5 ppm zu finden.

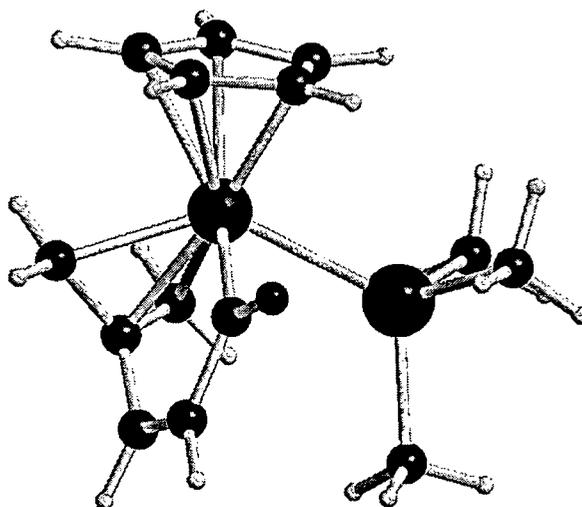
Tabelle 5



	¹ H-NMR (δ, ppm)			¹³ C-NMR (δ, ppm)							
	H ²	H ³	H ^{Allyl}	Cp	Cp	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶
12a	7.36	5.33	4.27-4.18/4.02	5.81	93.5	234.6	147.8	150.0	119.4	68.0	44.5
12a	7.85	5.76	4.01/4.00/3.90/3.73	5.73	92.2	235.2	148.3	151.1	117.9	66.2	42.0
M	7.73	5.78	3.76/3.26/3.24/3.21	5.38	91.3	234.0	140.2	148.0	118.5	71.6	48.2

Da von den Verbindungen **12a** und **12b** keine Einkristalle erhalten wurden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden die experimentell erhaltenen spektroskopischen Daten mit errechneten Daten der in Bild 3 dargestellten Modellverbindung $[\text{RuCp}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCH}_2\text{-CH=CH-}\eta^1\text{-CO})(\text{SbMe}_3)]^+$ (**M**) verglichen.

Bild 3



Optimierte Geometrien der Modellverbindungen $[\text{RuCp}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCH}_2\text{-CH=CH-}\eta^1\text{-CO})(\text{SbMe}_3)]^+$ (**M**) berechnet mit dem B3LYP Funktional, Basissätze: Ru sdd; C, H, S 6-31g**.

Dazu wurde mittels DFT/B3LYP-Rechnungen mit Gaussian98 die Geometrie des Modellkomplexes **M** optimiert, und dessen ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen mit GIAO-Rechnungen ermittelt. Die chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan (TMS) referenziert, das mit denselben Basissätzen berechnet wurden.

Die berechneten NMR-Daten von **M** sind in Tabelle 5 den experimentellen Daten von **12a** und **12b** gegenübergestellt. Abbildung 6 zeigt eine Überlagerung des ¹³C-NMR-Spektrums von **12b** in Aceton-d₆ und des errechneten Spektrums von **M**.

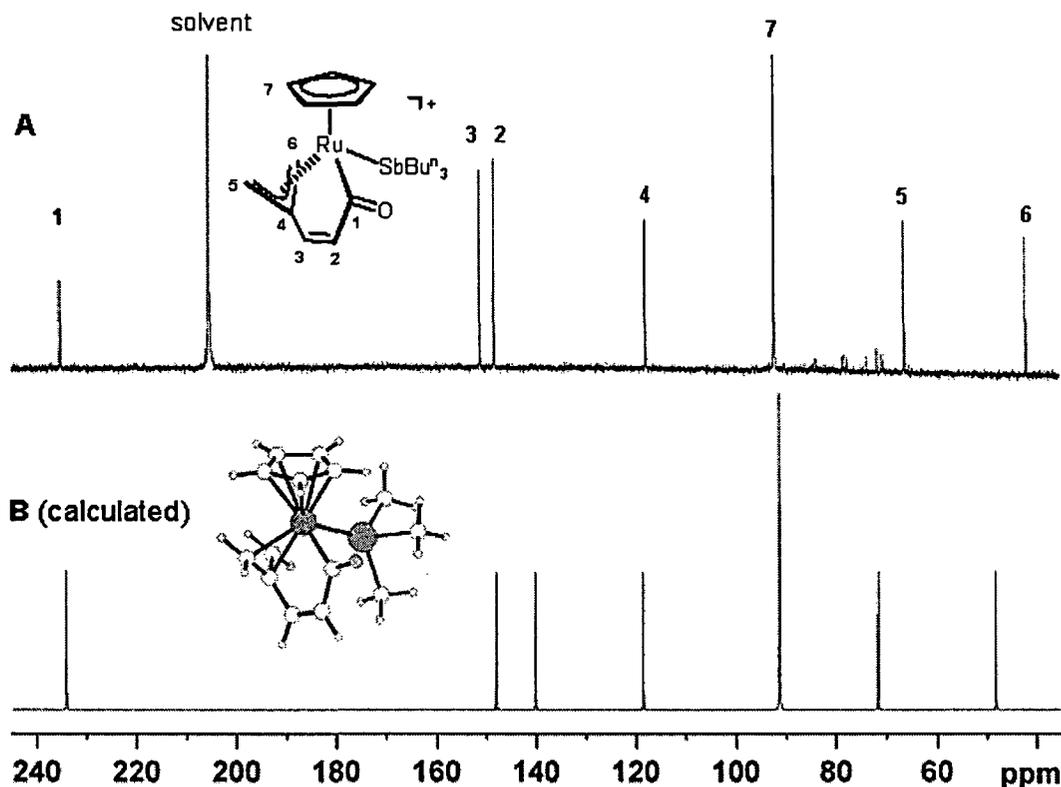


Abbildung 6

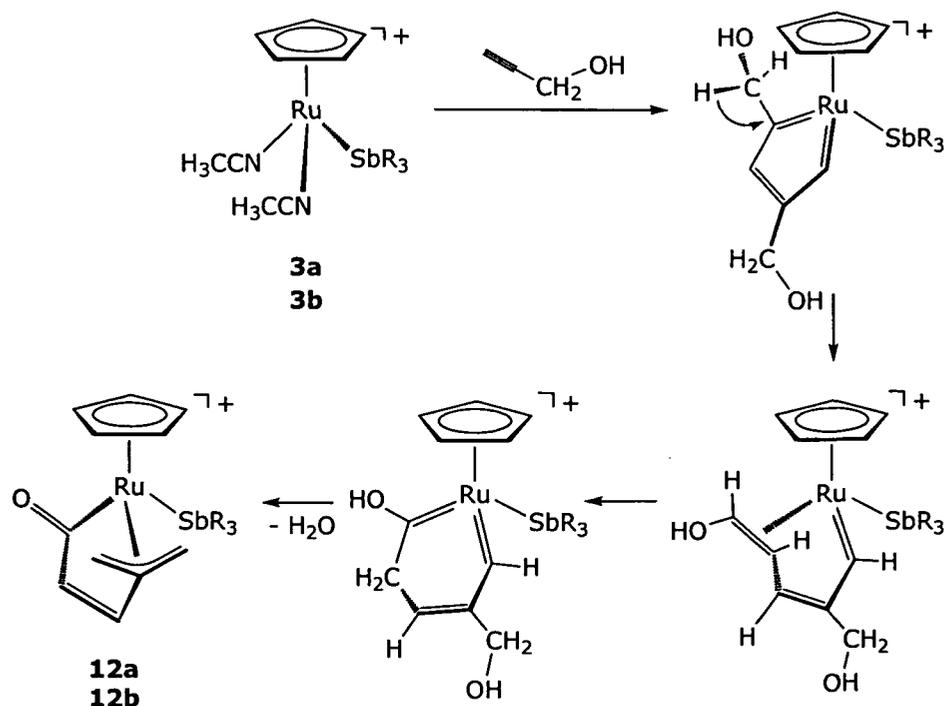
Gegenüberstellung des gemessenen ^{13}C -NMR-Spektrums von **12b** in Aceton-d_6 (A) und des berechneten (B). (Signale der Butylgruppe wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.)

Der Vergleich der beiden Spektren zeigt eine beeindruckende Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den errechneten Daten und ist somit ein deutlicher Beleg für die Richtigkeit der postulierten Struktur der Acyl-Allylkomplexe.

Mechanistische Überlegungen

Um den Mechanismus der Bildung von **12a** und **12b** zu untersuchen, wurde versucht, mit Tieftemperatur-NMR-Experimenten die Existenz möglicher Intermediate nachzuweisen. Doch auch bei einer Temperatur von -80°C war bei der Reaktion von **3a** bzw. **3b** mit Propargylalkohol nur das Verschwinden der Signale des Ausgangskomplexes und die quantitative Entstehung der Produktsignale ohne einen Hinweis auf etwaige Zwischenprodukte zu detektieren. Im Hinblick auf die bisher bekannten Reaktionen der untersuchten Bisacetonitril-Komplexe mit Alkinen kann man davon ausgehen, dass auch in diesem Fall zunächst der in 1,3-Position substituierte Metallacyclopentatrien-Komplex entsteht, der in weiterer Folge quantitativ zum Butadienylcarben weiterreagiert, wie in Schema 32 dargestellt ist.

Schema 32



Durch die Hydroxygruppe am koordinierten Olefin könnte sich durch eine Umlagerung, die eine 1,2-H-Wanderung einschließt, ein Hydroxycarben-Komplex bilden, wofür in der Literatur Beispiele zu finden sind.⁷³ Es ist allgemein bekannt, dass derartige Umlagerungen vom Olefin zum heteroatomstabilisierten Carben im Falle aktivierter Alkine ein thermodynamisch günstiger Prozess ist.^{67a),74} Das abgebildete Biscarben sollte leicht durch Abspaltung von Wasser und Umlagerung zum Acyl-Allyl-Komplex (**12a, b**) reagieren. Das im Zuge der Reaktion freigesetzte Wasser kann im Protonenspektrum eindeutig nachgewiesen werden.

2.3.2.2. η^3 -Butadienyl-Vinyl-Komplexe

Mit Ausnahme von 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin wurden bisher nur Alkine mit α -Alkyl-Substituenten mit den Stibinkomplexen **3a** und **3b** umgesetzt, die leicht durch 1,2-H-Wanderung zu Butadienylcarben-Komplexen und Folgeprodukten reagieren können. In weiterer Folge wurden Reaktionen mit Alkinen ohne Alkyl-Substituenten in der α -Position untersucht.

Synthese

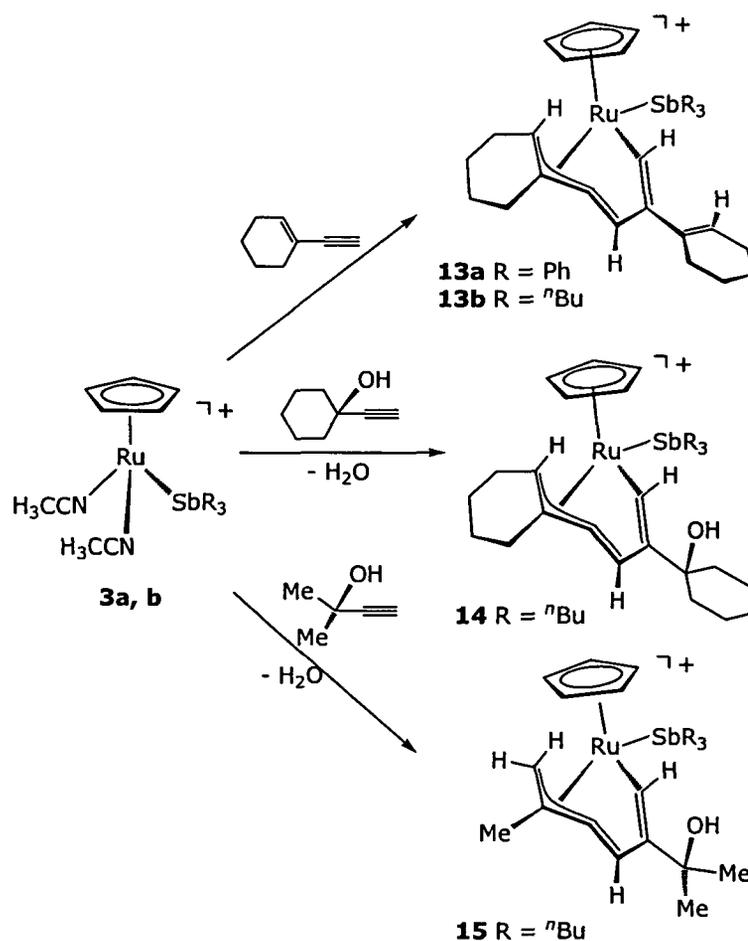
Die Ausgangsverbindungen **3a** und **3b** wurden jeweils mit 2.5 Äquivalenten 1-Ethynylcyclohexen, 1-Ethynylcyclohexanol und 2-Methyl-3-butanol umgesetzt. Mit **3a** konnte nur mit 1-Ethynylcyclohexen ein Produkt erhalten werden, **3b** reagierte mit allen Alkinen. Die

⁷³ Casey, C. P.; Czerwinski, C. J.; Fusie, K. A.; Hayashi, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3971.

⁷⁴ 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. c) Heinekey, D. M.; Radzewich, C. E. *Organometallics* **1998**, *17*, 51.

Reaktionen liefen in Methylenchlorid bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden zu den η^3 -Butadienyl-Vinyl-Komplexen $[\text{RuCp}(\eta^1\text{-CHC}(\text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}=(\eta^3\text{-CC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}))(\text{SbR}_3)]\text{PF}_6$ (**13a, b**), $[\text{RuCp}(\eta^1\text{-CHC}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH})\text{CH}=(\eta^3\text{-CC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}))(\text{Sb}^n\text{Bu}_3)]\text{PF}_6$ (**14**) und $[\text{RuCp}(\eta^1\text{-CHC}(\text{Me})_2\text{OHCH}=(\eta^3\text{-CC}(\text{Me})\text{CH}_2)(\text{Sb}^n\text{Bu}_3)]\text{PF}_6$ (**15**).

Schema 33



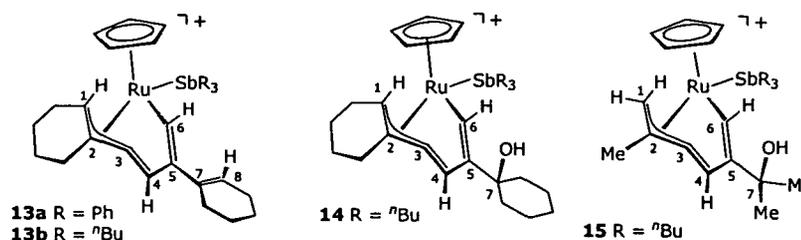
Dabei ergab die Reaktion mit 1-Ethynylcyclohexen **13a, b** isolierte Ausbeuten von über 90%, **14** und **15** konnten mit über 70% erhalten werden. Die Verbindungen sind rotbraune, luftstabile Feststoffe, die in den meisten polaren Lösungsmitteln gut löslich sind.

Die Reaktion mit Alkinen ohne α -Alkylsubstituenten, die diese Allylstruktur nicht ausbilden können wie Phenyl-Acetylen, *tert.*-Butylacetylen, Trimethylsilylacetylen und Ferrocenylacetylen führte teilweise zu Spuren (< 5%) von [2+2+2]-Cyclotrimerisierungsprodukt. Ansonsten konnten keine identifizierbaren Produkte erhalten werden, da keine Möglichkeit, besteht den gebildeten Metallazyklus durch Umlagerung in ein stabiles Produkt überzuführen.

Charakterisierung

Die Verbindungen **13a,b**, **14** und **15** wurden mit ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Da sich die charakteristischen Signale in den Spektren aller Verbindungen wieder finden, werden diese in Tabelle 6 gegenübergestellt. Die Diskussion der Spektren erfolgt anhand der NMR-Daten von **13a**. Zu den charakteristischen Signalen im Protonenspektrum gehören die beiden Dupletts bei 8.10 und 6.84 ppm mit Kopplungskonstanten von 3.5 Hz, die H^4 und H^6 zuzuordnen sind. Das allyliche Proton gibt ein Multiplett im Bereich von 4 ppm und das Singulett des Cp-Rings liegt bei 5.83 ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man die η^3 -koordinierte Butadienyl-Einheit an den Signalen bei 197.4, 133.9, 94.1 und 66.4 ppm, die den Kohlenstoffatomen C^3 , C^4 , C^2 und C^1 in dieser Reihenfolge zugeordnet werden können. Die Vinyl-Gruppe verursacht zwei Signale durch die Kohlenstoffatome C^5 und C^6 bei 165.5 und 119.6 ppm. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für η^3 -Butadienyl-Komplexe, die in den spektroskopischen Daten mit den hier besprochenen Verbindungen gut übereinstimmen.⁷⁵

Tabelle 6



	^1H -Verschiebung (δ , ppm)								
	H^4	H^6	H^5	Cp	H^1				
13a	8.10	6.84	5.83	5.83	4.03				
13b	8.13	7.11	5.98	5.65	3.72				
14	8.14	6.95	-	5.60	3.71				
15	8.22	7.00	-	5.66	3.41				
	^{13}C -NMR (δ , ppm)								
	C^3	C^5	C^4	C^7	C^8	C^6	C^2	Cp	C^1
13a	197.4	165.5	133.9	124.4	123.9	119.6	94.1	93.0	66.4
13b	197.5	162.3	136.4	135.3	123.6	118.3	91.4	92.8	61.8
14	197.8	171.7	134.0	73.2	-	119.0	90.6	91.9	60.2
15	199.5	171.9	133.5	68.9	-	117.9	83.8	90.7	32.9

⁷⁵ a) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1141. b) Yi, C. S.; Liu, N.; Rheingold, A. L.; Liabe-Sands, L. M. *Organometallics* **1997**, *16*, 3910. c) Werner, H.; Wiedmann, R.; Steinert, P.; Wolf, J. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 127. d) Bruce, M. I.; Duffy, D. N.; Liddell, M. J.; Tiekink, E. R. T.; Nicholson, B. K. *Organometallics* **1992**, *11*, 1527. e) Bruce, M. I.; Hambly, T. W.; Liddell, M. J.; Snow, M. R.; Swincer, A. G.; Tiekink, E. R. T. *Organometallics* **1990**, *9*, 96.

2.3.4. Zusammenfassung

Das Reaktionsverhalten der kationischen Komplexe des Typs $[\text{RuCp}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, PR_3 , SbR_3) wurde bei der Umsetzung mit verschiedenen Alkinen und Diinen durch Variation der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Substituenten sowie der Phosphin- und Stibin-Koliganden systematisch untersucht. Ein zentraler Aspekt dabei war die Isolierung bzw. Charakterisierung der bei diesen oxidativen Kupplungsreaktionen auftretenden Intermediate. Die im ersten Reaktionsschritt gebildeten, reaktiven Metallacyclopentatrien-Komplex können in Abhängigkeit von Substrat und Ligand zu verschiedenen Umlagerungsprodukten führen. Bei Einsatz der Monophosphinkomplexe entstehen durch intramolekularen nukleophilen Angriff des Phosphins an einem der beiden Carbenkohlenstoffe des Metallazyklus Allylcarben-Komplexe. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Reaktionsweg auch bei Verwendung des bifunktionellen Alkins 5-Hexinsäurenitril gegenüber der Ausbildung eines analogen Azametallazyklus bevorzugt ist, der in der Literatur als Intermediat bei Übergangsmetallkatalysierten Pyridinsynthesen genannt wird.

Die Reaktion der Ausgangsverbindungen mit dem sterisch anspruchsvollen, internen Diin 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin zeigt die unterschiedliche Reaktivität der Ausgangsverbindungen. Die Umsetzung mit $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ führt durch Substitution der hemilabil gebundenen Acetonitrilmoleküle zur η^6 -Koordination eines Phenylsubstituenten. Mit Trimethylphosphin als Koligand wird erwartungsgemäß der Allylcarben-Komplex erhalten, die sterisch anspruchsvolleren Phosphine PR_3 ($\text{R} = \text{Ph}$, Cy) lassen eine Koordination des Diins nicht zu.

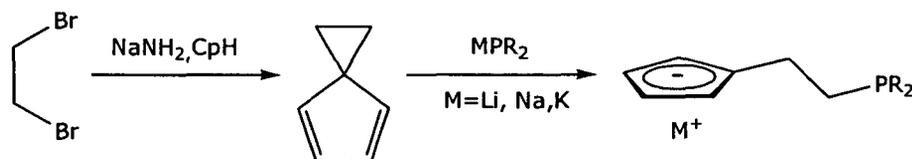
$[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{SbR}_3]^+$ reagiert mit 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin zum mesomeriestabilisierten Ruthenacyclopentatrien-Komplex $[\text{CpRu}(\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{CH}_2)_4)(\text{SbPh}_3)]\text{PF}_6$. Mit 2,8-Decadiin ist dieses Biscarben nur als Zwischenprodukt nachweisbar, da es durch intramolekulare 1,2-H-Wanderung in das Butadienylcarben umgelagert wird. Mithilfe von NMR-Untersuchungen konnte ein Vorschlag für diesen Mechanismus formuliert werden, dessen Richtigkeit mit DFT-Rechnungen belegt wurde. Bei Verwendung α -alkylsubstituierter Alkine entstehen ebenfalls Butadienylcarbene, die in weiteren Umlagerungsschritten zu η^3 -Allyl-Vinyl-, η^3 -Allyl-Acyl- bzw. η^3 -Butadienyl-Komplexen reagieren.

2.4. (Phosphinoalkyl)Cyclopentadienyl-Komplexe

2.4.1. Cp-P-Bidentatliganden

Phosphinoalkyl-Cyclopentadienyl-Liganden gehören zu den wichtigsten Vertretern aus der Gruppe der Heterobidentatliganden. Bereits Anfang der 80er Jahre wurde von Kauffmann et. al. ein Syntheseweg zur Darstellung von Ethylen-gebrückten Cp-PR₂-Liganden entwickelt.⁷⁶ Ausgehend von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien, das mittels Bisalkylierung von Cyclopentadienylnatrium mit 1,2-Dibromethan erhalten wird,⁷⁷ entsteht durch nukleophilen Angriff von Lithiumalkylphosphiden LiPR₂ an den Cyclopropanring das Lithiumsalz des Liganden. Dieses kann nun zur Verbesserung der Lagerfähigkeit mit Wasser gequenchet oder nach Standardmethoden zum jeweiligen Cyclopentadienylthallium-Derivat weiterumgesetzt werden.⁷⁸

Schema 34



Um chirale Spiroverbindungen zu erhalten, verwendeten Rieger et. al. anstelle des Dibromalkans die jeweiligen Methansulfonsäureester von chiralen Epoxiden.⁷⁹ Die für diese Arbeit eingesetzten chiralen Liganden wurden aus chiralen, vicinalen Diolen ebenfalls über die Bis-Mesylate bzw. -Tosylate synthetisiert.⁸⁰

Die Ringöffnung des alkylsubstituierten Cyclopropanrings findet bei den alkylsubstituierten Cyclopropanringen erwartungsgemäß an der sterisch weniger gehinderten Seite statt. Bei Verwendung von Spiroverbindungen mit aromatischen Resten greift das Nukleophil jedoch an der aktivierten Benzylposition an. Dies führt dazu, dass bei den Liganden **L2** und **L3** der chirale Kohlenstoff dem Phosphoratom benachbart ist und somit näher am Metallzentrum des Komplex liegt als bei **L4**.

⁷⁶ Kauffmann, T.; Ennen, J.; Lhotak, H.; Rensing, A.; Steinseifer, F.; Woltermann, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *92*, 328.

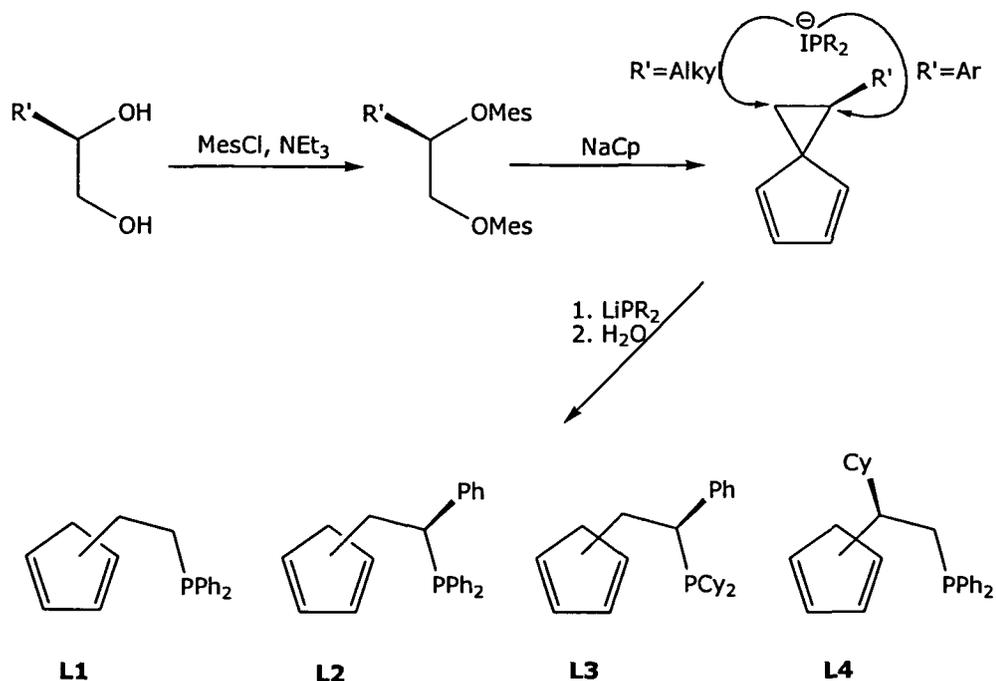
⁷⁷ a) Wilcox, C. F.; Craig, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3866. b) Dŷachenko, A. I.; Menchikov, L. G.; Nefedov, O. M. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci (Engl. Transl.)* **1985**, 649.

⁷⁸ Lalancette, J. M.; Lachance, A. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2996.

⁷⁹ a) Rieger, B.; Jany, G.; Fawzi, R.; Steimann, M. *Organometallics* **1994**, *13*, 647. b) Rieger, B.; Jany, G.; Steimann, M.; Fawzi, R. *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 451.

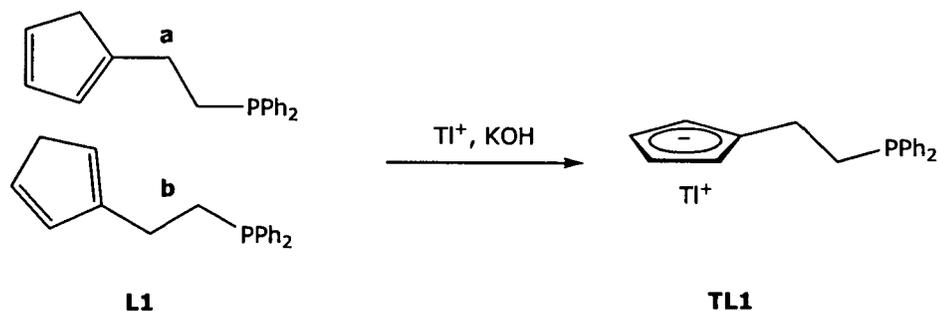
⁸⁰ a) Ciruelos, S.; Englert, U.; Salzer, A.; Bolm, C.; Maischak, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 2240. b) Ciruelos, S.; Doppiu, A.; Englert, U.; Salzer, A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 183.

Schema 35



Die Verbindung **L1** wurde analog zur Literaturvorschrift synthetisiert. Als Base für die Herstellung von Cyclopentadienylnatrium aus frisch monomerisiertem Cyclopentadien wurde zunächst Natriumhydrid (sowohl rein als auch 60%ige Dispersion in Mineralöl) verwendet. In beiden Fällen war die deutlich exotherme Reaktion schwer kontrollierbar, da die Suspension durch die heftige Wasserstoffentwicklung stark schäumte. Aus diesem Grund wurde grobkristallines Natriumamid als Base eingesetzt. Die so erhaltene dunkelrote NaCp-Lösung wurde mit 1,2-Dibromethan zu Spiro[2.4]hepta-4,6-dien umgesetzt. Nach der nukleophilen Ringöffnung wurde das erhaltene Lithiumsalz mit Wasser hydrolysiert, wobei die beiden Isomere **a** und **b** entstanden.

Schema 36

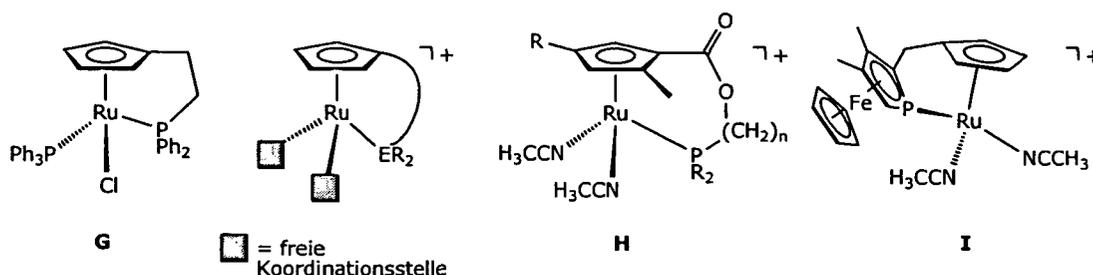


L1 wurde nach der Reinigung mittels Kugelrohrdestillation am Hochvakuum in wässriger KOH mit Tl_2SO_4 zum Thalliumsalz **TL1** umgesetzt. Somit kann **TL1** über längere Zeiträume ohne Beeinträchtigung der Qualität aufbewahrt und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden.

2.4.2. $[\text{Ru}(\eta^5\text{-CpCHR}\square\text{CHR}\square\eta^1\text{PR}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ -Komplexe

Ebenso wie bei den nicht überbrückten Cp-Phosphin-Systemen hat man auch bei Phosphinoalkyl-Cp-Bidentaten nach Möglichkeiten gesucht, Ruthenium-Precursorkomplexe mit freien Koordinationsstellen herzustellen. Bis zu diesem Zeitpunkt literaturbekannte Rutheniumverbindungen wurden meist ausgehend von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ synthetisiert. Die Produkte tragen wie in Schema 37 dargestellt Cl und PPh_3 als Koliganden. Deren starke Koordination an das Metallzentrum macht derartige Komplexe als Ausgangsverbindungen praktisch ungeeignet. Aus diesem Grund wurde nach Synthesewegen für einen Precursor gesucht, der unter milden Reaktionsbedingungen zwei Koordinationsstellen freigeben kann. Durch die Phosphinfunktionalität des Cp-Liganden ist es nicht möglich, analog der Synthese von Gill und Mann¹ für Verbindung **1** vorzugehen. Takahashi umgeht dieses Problem durch Verwendung einer COOR^* -Gruppe (R^* ist ein chirales Auxiliar) am Cp-Ring, die erst am Ende der Reaktion mit einem Phosphinoalkohol verestert wird, und erhält so kationische Komplexe (**H**)⁸¹, die auch in stereoselektiven Katalysen⁸² und oxidativen Additionreaktionen⁸³ eingesetzt wurden.

Schema 37



In der Gruppe von Ganter wurde eine andere Synthesestrategie entwickelt, um den kationischen Bisacetonitrilkomplex **I** zu synthetisieren.⁸⁴ Ein 2,4-Dimethylpentadienyl-Sandwichkomplex wird mit dem Thalliumsalz des Phosphaferrocen-Cp-Liganden umgesetzt, das Folgeprodukt protoniert, und das koordinierte Diolefin in einer Photoreaktion durch Acetonitril ersetzt.

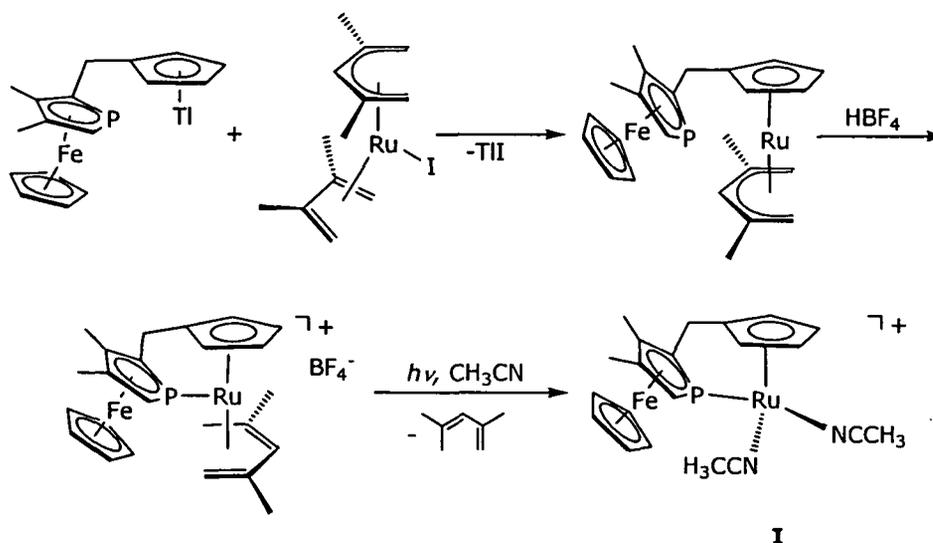
⁸¹ Dodo, N.; Matsushima, Y.; Uno, M.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 35.

⁸² Matsushima, Y.; Onitsuka, K.; Kondo, T.; Mitsudo, T.-A.; Takahashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(42), 10405.

⁸³ Matsushima, Y.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Organometallics* **2004**, 23(16), 3763.

⁸⁴ Pala, C. Dissertation **2002**, TWTH Aachen, ABC Band 38, ISBN 3-86073-955-7.

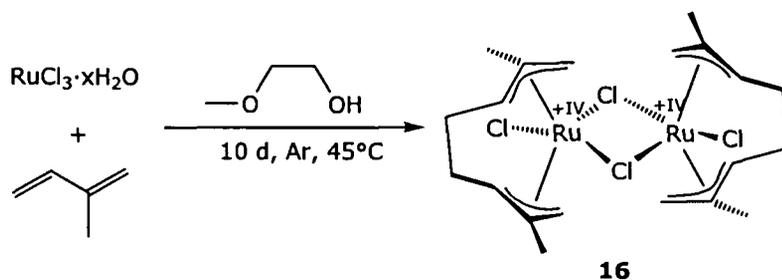
Schema 38



Auch in der Arbeitsgruppe von Salzer wurden neue Precursorkomplexe getestet. Die Synthese der für diese Arbeit eingesetzten (Phosphinoalkyl)Cyclopentadienyl-Bisacetonitrilkomplexe gelang schließlich ausgehend von $[\text{Ru}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Cl}_2]_2$ (**16**) und dem freien Cp-Phosphin-Liganden **L1**.⁶⁵

Zur Herstellung des dimeren Bis(octadiendiyl)Rutheniumkomplexes (**16**)⁶⁶ wird Ruthenium(III)chloridhydrat in einer 1:3-Mischung aus Isopren und 2-Methoxyethanol unter Inertgas bei 45°C gerührt. Bei Einhaltung der Temperatur und absolutem Luftausschluss erkennt man nach etwa 2 Tagen in der braunschwarzen Lösung pinkfarbigen Niederschlag. Nach maximal 10 Tagen ist die Umsetzung vollständig abgelaufen. Sollte es dennoch zur teilweisen Polymerisation des Isoprens kommen, extrahiert man das Produkt-Polymergemisch mit Diethylether und kristallisiert den zurückbleibenden Feststoff aus Chloroform um.

Schema 39



Der dimere Bisallyl-Ruthenium(IV)komplex lässt sich in Gegenwart von koordinierenden Liganden in das entsprechende Monomer und durch Abziehen von einem oder beiden

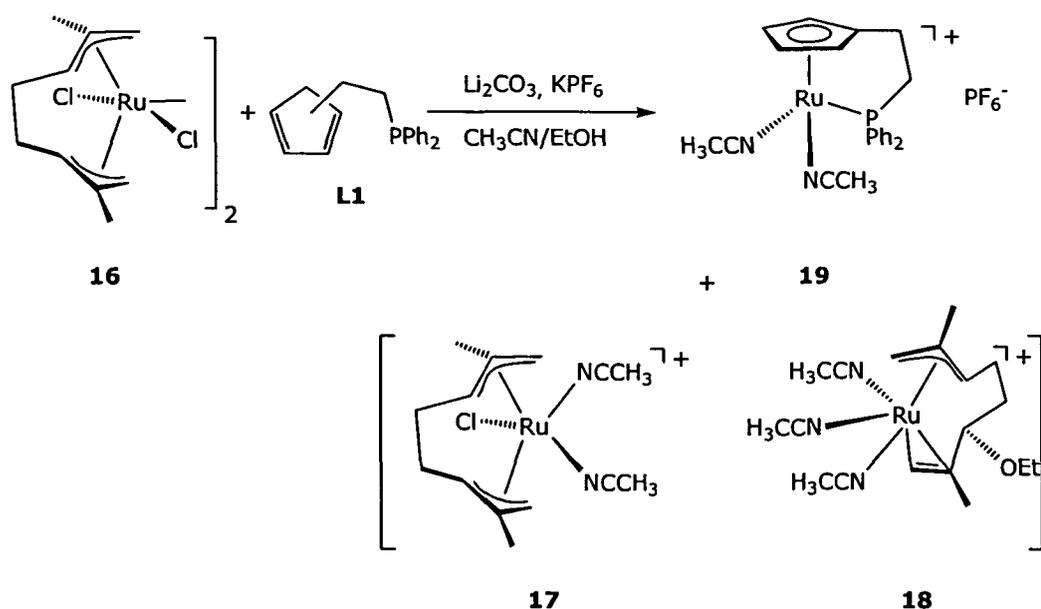
⁶⁵Doppiu, A.; Englert, U.; Salzer, A. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 435.

⁶⁶a) Porry, L.; Galazzi, M. C.; Colombo, A.; Allegra, G. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 47, 4187. b) Cox, D. N.; Roulet, R. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1360. c) Bauer, A.; Engler, U.; Geyser, S.; Podewils, F.; Salzer, A. *Organometallics* **2000**, 19, 5471.

Chloratomen in die jeweiligen kationischen Verbindungen überführen,⁸⁷ die auch als Vorstufen für äußerst effiziente ROMP-Katalysatoren dienen.⁸⁸

Salzer nutzt diese Eigenschaft, um die Cp-Phosphin-Bisacetonitrilkomplexe in einem einzigen Reaktionsschritt herzustellen. Ein entscheidender Faktor bei diesem Syntheseweg ist die Wahl einer geeigneten Base. Nur bei Verwendung einer unlöslichen und nicht nukleophilen Base wie Lithiumcarbonat wird der nukleophile Angriff auf den Bisallyl-Liganden⁸⁹ weitgehend vermieden. Auch das im Überschuss eingesetzt Acetonitril führt zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte.

Schema 40



So konnten aus der Reaktionsmischung neben dem Hauptprodukt **19** auch die Verbindung **17** und der Ethoxy-substituierte Komplex **18** in kristalliner Form erhalten werden. Diese Kristalle wurden einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Die daraus resultierenden Festkörperstrukturen sind in den Abbildungen 7 und 8 wiedergegeben.

⁸⁷Cox, D. N.; Small, R. W. H.; Roulet, R. J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1991**, 2013.

⁸⁸Herrmann, W. A.; Schattenmann, W. C.; Nuyken, O.; Glander, S. C. Angew. Chem. **1996**, 108, 1169.

⁸⁹Werner, H.; Stür, W.; Jung, S.; Weberndörfer, B.; Wolf, J. Eur. J. Inorg. Chem. **2002**, 1076.

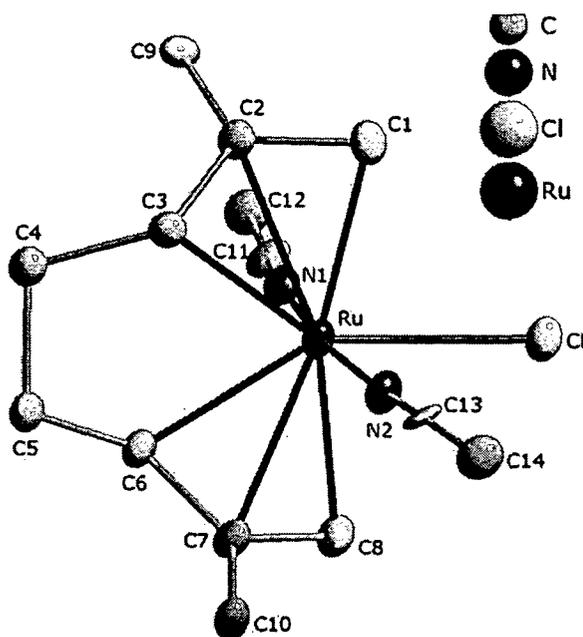


Abbildung 7

Festkörperstruktur von **17** solv mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- und Lösungsmittel wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-N(1) 2.012(16), Ru-N(2) 2.029(15), Ru-C(1) 2.199(17), Ru-C(8) 2.202(17), Ru-C(6) 2.226(15), Ru-C(3) 2.256(15), Ru-C(7) 2.277(19), Ru-C(2) 2.28(2), Ru-Cl 2.432(5), N(1)-Ru-N(2) 171.5(6), C(3)-C(2)-C(1) 115.4(17), C(6)-C(7)-C(8) 113.6(17).

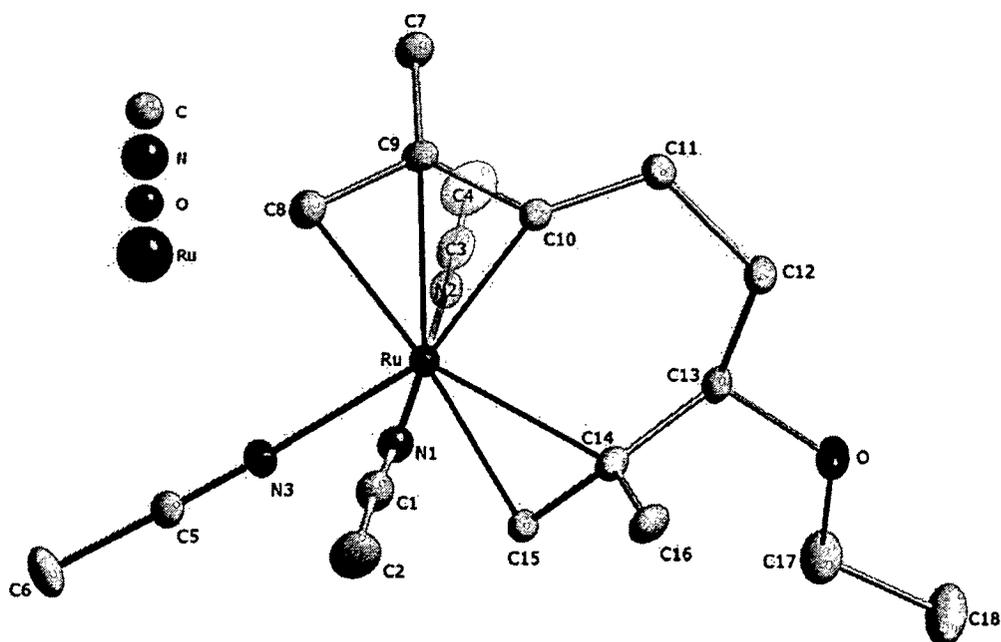


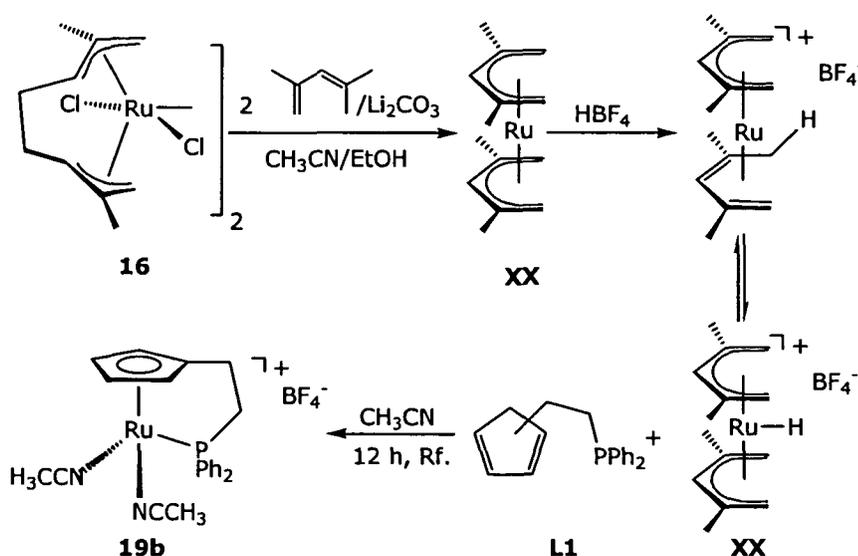
Abbildung 8

Festkörperstruktur von **18** mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-(N2) 2.008(4), Ru-(N1) 2.029(4), Ru-(N3) 2.122(3), Ru-(C15) 2.191(4), Ru-(C9) 2.234(4), Ru-(C8) 2.245(5), Ru-(C14) 2.267(5), (C13)-(C14)-1.505(6), (C14)-(C15) 1.402(5), (C9)-(C10) 1.434(7), (C8)-(C9) 1.390(6), (C8)-(C9)-(C10) 118.1(4), (C15)-(C14)-(C13) 121.9(4)

Laut Literatur eliminiert der Octadiendiyl-Ligand in einer reduktiven Kupplungsreaktion, bei der spektroskopisch nachgewiesen \square 1,6-Dimethyl-1,5-cyclooctadien entsteht, und das Metallzentrum formal von Ru(IV) zu Ru(II) reduziert wird. Dennoch ist die Bildung von **18** ein Anzeichen dafür, dass die Freisetzung des Liganden auch durch nukleophilen Angriff der Allylgruppe und die labilere Koordination des gebildeten Olefins erfolgen kann. Da die gebildeten Nebenprodukte nur unter erhöhtem präparativen Aufwand aus der Reaktionsmischung abtrennbar sind, ist zur Aufreinigung des Rohprodukts ein mühsamer Kristallisationsschritt notwendig, der zu wechselnden Ausbeuten führt.

Um diese Probleme zu umgehen, modifizierte Salzer die Arbeitsvorschrift, indem er \square basierend auf den Ergebnissen von Cox und Roulet⁹⁰ - aus der dimeren Rutheniumvorstufe (**16**) zunächst das in Schema 41 gezeigte offene Ruthenocen herstellt, mit HBF₄ protoniert und in Acetonitril unter Rückflusskochen mit dem freien Cp-Phosphinliganden zu den jeweiligen Bisacetonitrilkomplexen umsetzt.⁹¹

Schema 41



Die Reaktion verläuft durch diesen zusätzlichen Schritt quantitativ und frei von Nebenprodukten.

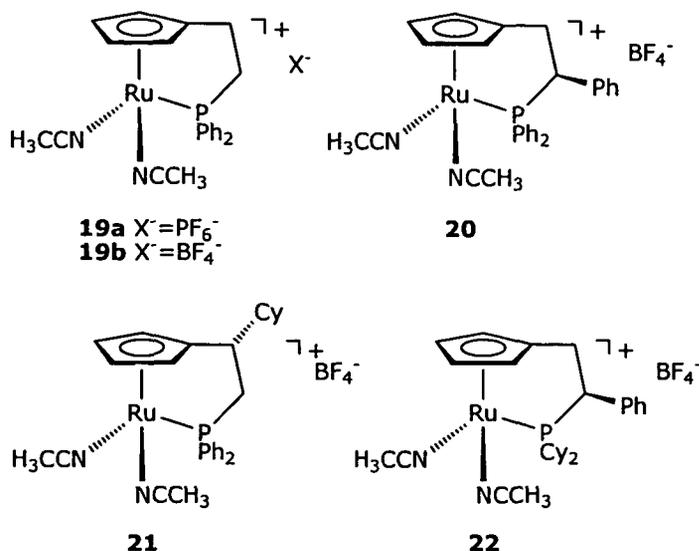
2.4.2.1. Die Precursorkomplexe

In Schema 42 sind die für diese Arbeit eingesetzten Rutheniumbisacetonitril-Komplexe dargestellt: [Ru(η^5 -C₅H₄CH₂CH₂- κ^1 P-PPh₂)(CH₃CN)₂]X (**19a**: X⁻ = PF₆⁻; **19b**: X⁻ = BF₄⁻), die chiralen Derivate [(S)-Ru(η^5 -C₅H₄CH₂CH(Ph)- κ^1 P-PPh₂)(CH₃CN)₂]BF₄ (**20**) und [(S)-Ru(η^5 -C₅H₄CH(Cy)CH₂- κ^1 P-PPh₂)(CH₃CN)₂]BF₄ (**21**) und [(S)-Ru(η^5 -C₅H₄CH₂CH(Ph)- κ^1 P-PCy₂)(CH₃CN)₂]BF₄ (**22**). Diese wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Salzer an der RTWH Aachen nach den oben beschriebenen Arbeitsvorschriften synthetisiert.

⁹⁰Lumini, T.; Cox, D. N.; Roulet, R.; Schenk, K. J. *Organomet. Chem.* **1992**, 434, 363.

⁹¹Doppiu, A.; Salzer, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2244.

Schema 42



Die erhaltenen Verbindungen sind von gelber Färbung und analog den Phosphinmonodentat-Komplexen als Feststoffe einige Tage luftstabil; gelöst in nicht koordinierenden Lösungsmitteln zersetzen sie sich innerhalb weniger Minuten bei Luftkontakt.

Alle Precursorkomplexe wurden mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse, Infrarot-, Massenspektrometrie, Elementaranalyse, 1H , ^{13}C (1H) und ^{31}P (1H)-NMR charakterisiert. Tabelle 7 gibt einen Überblick über die charakteristischen 1H - und ^{31}P (1H)-NMR-Verschiebungen der Verbindungen **19a,b**, **20**, **21** und **22**. Auffällig ist die starke Tieffeldverschiebung der Phosphoresonanzen der koordinierten Phosphine im Bereich zwischen 52 und fast 90 ppm im Vergleich zu den analogen, nicht gebrückten Komplexen, die unabhängig von den Substituenten durch den Chelatliganden verursacht wird. Bei den chiralen Verbindungen **20**, **21** und **22** erhält man bedingt durch die Asymmetrie der Moleküle sowohl im 1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum einzelne Signale für jedes der Atome des Cp-Rings, der Alkylbrücke und auch für die Methylgruppen des Acetonitrils, die im Protonenspektrum durch die Long-Range-Kopplung zum Phoshin zu Dupletts aufgespalten sind mit typischen Kopplungskonstanten zwischen 1 und 2 Hz.

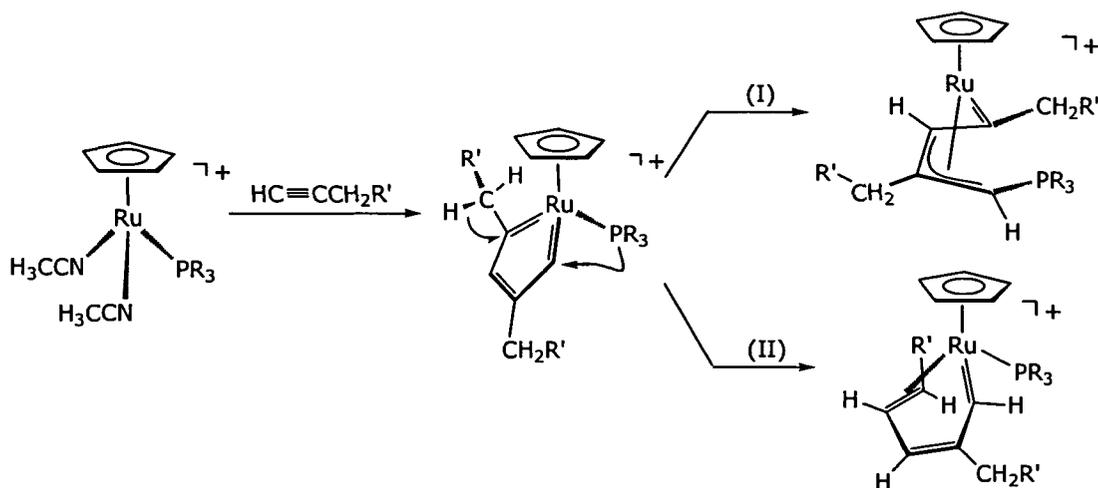
Tabelle 7

	1H -NMR (δ , ppm)		^{31}P -NMR (δ , ppm)
	Cp	CH ₃	PR ₂
19a,b	4.17/5.19	2.08	67.0
20	4.09/4.41/4.66/5.13	1.63/2.12	88.7
21	4.02/4.27/5.12/5.24	1.97/2.21	52.1
22	3.95/4.25/5.05/5.13	2.41/2.44	88.8

2.4.3. Reaktion mit Alkinen

Ruthenium(II)Cyclopentadienyl-Komplexe, die zwei freie Koordinationsstellen zur Verfügung stellen, können [2+2+2]-Cyclotrimerisierungsreaktionen von Alkinen vermitteln. In der Literatur findet man die Verbindungen $\text{RuCp}(\text{COD})\text{X}$ and $\text{RuCp}^*(\text{COD})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) als effiziente Katalysatoren für die Cyclotrimerisierung von 1,6-Heptadiin mit anderen Alkinen, Olefinen und ungesättigten Reaktionspartnern.⁹² Die in unserer Arbeitsgruppe verwendeten substitutionslabilen Verbindungen vom Typ $[\text{RuCp}(\text{ER}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{R} = \text{Aryl}, \text{Alkyl}$) entsprechen in Lösung dem 14-Elektronen-Fragment $[\text{RuCp}(\text{ER}_3)]^+$ und sind daher ebenso wie die oben genannten Komplexe viel versprechende Kandidaten für derartige Umsetzungen, die zudem durch die Variation des Liganden eine Möglichkeit bieten, die Reaktion regioselektiv zu steuern. Unglücklicherweise erwiesen sich diese Verbindungen jedoch \square wie in den vorangegangenen Kapiteln erläutert wurde \square als katalytisch inaktiv.

Schema 43



Der erste Reaktionsschritt \square die Bildung eines Metallacyclopentatrien-Komplexes \square findet offensichtlich immer dann statt, wenn ein $[\text{RuCp}(\text{L})]$ -Fragment mit Alkinen reagiert.

⁹²a) Yamamoto, Y.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 549. b) Yamamoto, Y.; Kitahara, H.; Ogawa, R.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4310. c) Yamamoto, Y.; Kitahara, H.; Hattori, R.; Itoh, K. *Organometallics* **1998**, 17, 1910. d) Yamamoto, Y.; Kitahara, H.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9610. e) Yamamoto, Y.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6189. f) Yamamoto, Y.; Takagishi, H.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6844. g) Yamamoto, Y.; Takagishi, H.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 28. h) Yamamoto, Y.; Arakawa, T.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12143. i) Yamamoto, Y.; Ishii, J.; Nishiyama, H.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3712.

Das Biscarben, das sich sofort durch oxidative Addition der Alkine an das Rutheniumzentrum bildet, zeichnet sich durch stark elektrophile α -Kohlenstoffatome aus. Dadurch kommt es bei $[\text{RuCp}(\text{ER}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ zu den beschriebenen Nebenreaktionen:

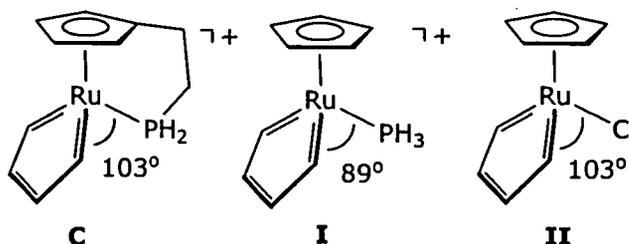
Nukleophiler intramolekularer Angriff des Phosphins und Bildung von Allylcarbenen.

1,2-H-Shift und Umlagerung zu Butadienylcarbenen bei Stibinen und sterisch anspruchsvollen Phosphinen, wenn eine CH-Gruppe dem Carben benachbart ist.

Durch Ablauf dieser Konkurrenzreaktionen und die Bildung dieser katalytisch nicht aktiven Komplexe kommt die Cyclotrimerisierungsreaktion zum Stillstand. Ist aber der Phosphinligand über eine Ethylenbrücke an den Cp-Ring gebunden, ist zu erwarten, dass der nukleophile Angriff auf den Carbenkohlenstoff (I) ausbleibt. Eine Reihe von Beispielen zeigt, dass sich das Reaktionsverhalten von heterobifunktionellen Cp-Komplexen deutlich von dem der analogen Monodentat-Cp-Systeme unterscheidet.⁹³ Verwendet man zusätzlich noch Alkine, die keine Substituenten mit C-H-Bindungen in α -Stellung zur C-C-Dreifachbindung haben, schließt man auch die Reaktion zu Butadienylcarbenen (II) aus.

Nach der Bildung des Metallazyklus ist der nächste Schritt bei der Cyclotrimerisierung die Koordination des dritten Alkins. Dabei spielen räumliche Faktoren eine entscheidende Rolle.⁹⁴ Sterisch anspruchsvolle PR_3 oder SbR_3 erschweren oder verhindern den Angriff eines weiteren Liganden. Durch die Bindung des Phosphins an den Cp-Liganden wird der Winkel zwischen der Ebene des Metallazyklus und dem Koliganden vergrößert und schafft so den nötigen Platz zur Koordination eines weiteren Acetylens. Schema 44 vergleicht die berechneten Strukturen des Metallazyklus mit $[\text{RuCp}(\text{PH}_3)]^+$ (I), dem ethylengebrückten $[\text{RuCpCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2]^+$ (C) und $[\text{RuCpCl}]^+$ (II). Interessanterweise ist der Winkel zwischen dem planaren Metallazyklus und dem Koliganden mit 103° in der Modellverbindung C in der gleichen Größenordnung wie im Cyclotrimerisierungs-Katalysator II. und damit wesentlich größer als beim Monodentat-Phosin-Komplex.

Schema 44



⁹³a) Foerstner, J.; Kakoschke, A.; Stellfeldt, D.; Butenschön, H.; Wartchow, R. *Organometallics* **1998**, *17*, 893. b) Trost, B. M.; Vidal, B.; Thommen, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1055.

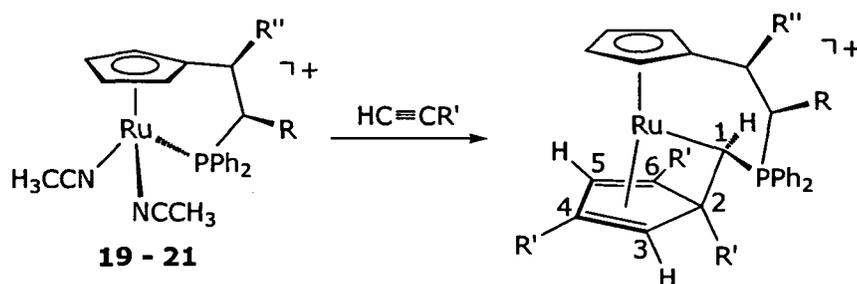
⁹⁴Rüba, E.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Sapunov, V. N.; Kirchner, K.; Schottenberger, H.; Calhorda, M. J.; Veiros, L. F. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3948.

Daraus kann man schließen, dass auch in den Bisacetonitril-Cp-P-Bidentatkomplexen **19a,b**, **20**, **21** und **22** die Addition des dritten Alkins an das Rutheniumzentrum, und die darauf folgende Knüpfung einer C-C-Bindung möglich sein sollte.

2.4.3.1. [2+2+1] Cyclotrimerisierung von Alkinen

Bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (**19**) und den chiralen Derivaten $[(\text{S})\text{-Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (**20**) und $[(\text{S})\text{-Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Cy})\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (**21**) mit terminalen Arylalkinen kommt es wie angenommen zu einer Cyclotrimerisierungsreaktion. Diese führt allerdings nicht zu den erwarteten Benzolderivaten, sondern läuft als [2+2+1]-Cycloaddition⁹⁵ ab und liefert ein η^4 -koordiniertes, dreifach substituiertes Cyclopentadienderivat. Dabei bilden die ursprünglich sp-hybridisierten C-Atome des Alkins, das mit dem Metallazyklus reagiert, eine Brücke aus sp²-Kohlenstoffen, die das neu entstandene Cyclopentadien mit dem Rutheniumzentrum und dem Phosphoniumion verbindet.

Schema 45



23a-e R = H; R' = Ph, C₆H₉, *p*-C₆H₄Me, *p*-C₆H₄OMe, Fc

24 R = Ph; R' = *p*-C₆H₄-Me, R'' = H

25 R = H; R' = *p*-C₆H₄-Me, R'' = Cy

Im Zuge dieser [2+2+1]-Cyclotrimerisierung werden drei neue C-C-Bindungen und eine P-C-Bindung neu gebildet. Dies geschieht durch Umhybridisierung von zwei C-C-Dreifachbindungen in Doppelbindungen und von einer Dreifachbindung in eine Einfachbindung. Angesichts der Komplexität der für diese Umsetzung notwendigen Reaktionsschritte ist es bemerkenswert, dass die C-C-Kupplungen alle streng regio- und stereoselektiv verlaufen. Man erhält in allen Fällen nur ein Diastereomer mit den Arylsubstituenten in 2-, 4- und 6-Position, wie in Schema 45 dargestellt.

⁹⁵a) O'Connor, J. M.; Closson, A.; Hiibner, K.; Merwin, R.; Gantzel, P. K.; Roddick, D. M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3710. b) Kim, H. J.; Choi, N. S.; Lee, S. W. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *616*, 67. c) O'Connor, J. M.; Hiibner, K.; Merwin, R.; Gantzel, P. K.; Fong, B. S.; Adams, M.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3631. d) Moran, G.; Green, M.; Orpen, A. G. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, C15. e) Moreto, J.; Maruya, K.; Bailey, P. M.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1341. f) Liebeskind, L. S.; Chidambaram, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5025.

Synthese

Bei der Reaktion von **19** mit drei Äquivalenten Phenyl-, p-Tolyl-, p-Methoxyphenyl-, Ethinylcyclohexenyl- und Ferrocenylacetylen in Methylenchlorid kann man die Verbindungen $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^1\text{C-CH-}\eta^4\text{-C}_5\text{R}\{\eta^2\text{H}_2\})]\text{PF}_6$ (**23a-e**) in 72 - 92% Ausbeute isolieren. Auch die chiralen Ausgangskomplexe $[(\text{S})\text{-Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (**20**) und $[(\text{S})\text{-Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Cy})\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (**21**) lassen sich mit p-Tolylacetylen zu den jeweiligen $[2+2+1]$ -Cyclotrimerisierungsprodukten $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^1\text{C-CH-}\eta^4\text{-C}_5\text{R}\{\eta^2\text{H}_2\})]\text{BF}_4$ (**24**) und $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Cy})\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^1\text{C-CH-}\eta^4\text{-C}_5\text{R}\{\eta^2\text{H}_2\})]\text{BF}_4$ (**25**) in 88% Ausbeute umsetzen. Die rotbraunen Komplexe sind als Feststoff ebenso wie in Lösung luftstabil, lösen sich in allen gängigen polaren Lösungsmitteln sehr gut und können auch säulenchromatographisch gereinigt werden. In allen Fällen wurden $[2+2+2]$ -Cycloadditionsprodukte nur in Spuren (< 5%) mittels NMR beobachtet.

Analog wurde $[(\text{S})\text{-Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{-}\kappa^1\text{P-PCy}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (**22**) mit terminalen Arylalkinen umgesetzt. Da bei Raumtemperatur keine Reaktion stattfand, wurde **22** mit drei Äquivalenten p-Tolylacetylen in CD_3NO_2 im NMR-Rohr 48 Stunden lang auf 90°C erhitzt und der Reaktionsverlauf in angepassten Zeitabständen mit ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie überprüft. Auch unter diesen Bedingungen konnten nur Spuren von $[2+2+1]$ - und $[2+2+2]$ -Cyclotrimerisierungsprodukt nachgewiesen werden, während sich die Ausgangsverbindung langsam zersetzte.

Charakterisierung

Die Produkte **23a-e**, **24** und **25** wurden mit einer Reihe von ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 1D- und 2D-NMR-Methoden charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von **23a** zeigt charakteristische Signale bei 6.86 ppm (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 4.7$ Hz) und 3.81 ppm (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz), die den Protonen des Cyclopentadiens zugeordnet werden können. Die Signale des gebrückten Cyclopentadienylliganden findet man bei 5.50, 5.27 und 3.70 ppm. Das Duplett des Ru-CH-Protons erscheint bei 1.83 ppm und weist eine Phosphorkopplung von 13.7 Hz auf. Interessanterweise findet man - so wie auch in den Protonenspektren der Analogverbindungen □ das Signal von jeweils zwei Phenylprotonen außerhalb des normalen Bereichs hochfeldverschoben bei 6.7 ppm. Eine mögliche Erklärung dafür sind Anisotropieeffekte durch einen benachbarten Phenylring. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das charakteristische Signal des sp^3 -Kohlenstoffs C^1 ungewöhnlich stark hochfeldverschoben als Duplett bei -37.1 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PC}} = 52.9$ Hz. Den koordinierten sp^2 -Kohlenstoffatomen des Cyclopentadiensystems C^3 , C^4 , C^5 , and C^6 sind Resonanzen bei 57.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz), 101.0, 82.5 und 62.6 ppm zuzuordnen. Das Signal des nicht-koordinierten quaternären sp^3 -Kohlenstoffs C^2 spaltet zu einem Duplett mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{PC}} = 17.6$ Hz auf und liegt bei 85.7 ppm stark tieffeldverschoben. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR erscheint das Phosphorsignal der Phosphoniumgruppe als Singulett bei 20.3 ppm. Diese Charakteristika erkennt man auch in den Spektren der Verbindungen **23b-e**, **24** und **25**, die übereinstimmende NMR-Daten liefern, welche in Tabelle 8 zusammengefasst sind.

Tabelle 8

	$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm)			$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm)						$^{31}\text{P-NMR}$ (δ , ppm)
	H ¹	H ³	H ⁵	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	-PR ₂
23a	1.83	3.81	6.86	-37.1	85.7	57.4	101.0	82.5	62.6	20.3
23b	1.18	2.82	6.31	-33.4	83.0	56.9	104.1	77.9	62.9	21.4
23c	1.75	3.70	6.83	-36.6	85.5	57.7	101.2	82.1	62.2	20.1
23d	1.68	3.74	7.28	-36.7	85.9	57.0	101.4	81.7	61.8	20.2
23e	1.20	3.35	6.88	-31.5	85.8	62.7	100.9	81.9	57.8	20.8
24	1.95	3.15	6.88	-33.2	84.3	58.7	101.4	81.7	65.2	29.5
25	1.80	3.73	6.79	-36.2	84.7	57.0	101.2	82.2	61.9	28.1

Die Struktur von **23a** wurde zusätzlich mittels Röntgenbeugung an Einkristallen bestätigt. Dazu wurde die Verbindung in Aceton gelöst; durch Etherdiffusion wurden würfelige Kristalle des Acetonsolvats **23a**·(CH₃)₂CO erhalten.

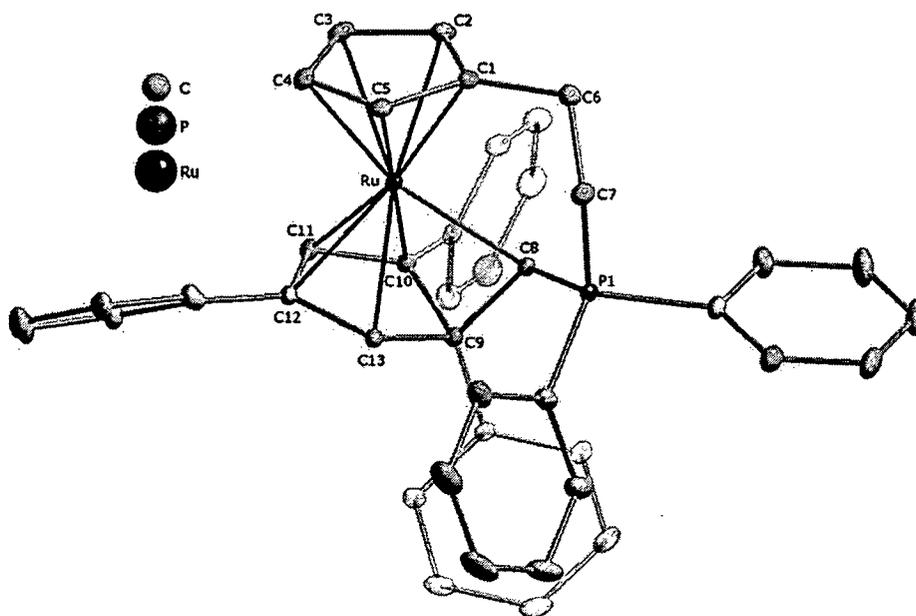


Abbildung 9

Festkörperstruktur des Acetonsolvats **23a**·(CH₃)₂CO mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF₆⁻ und Aceton wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

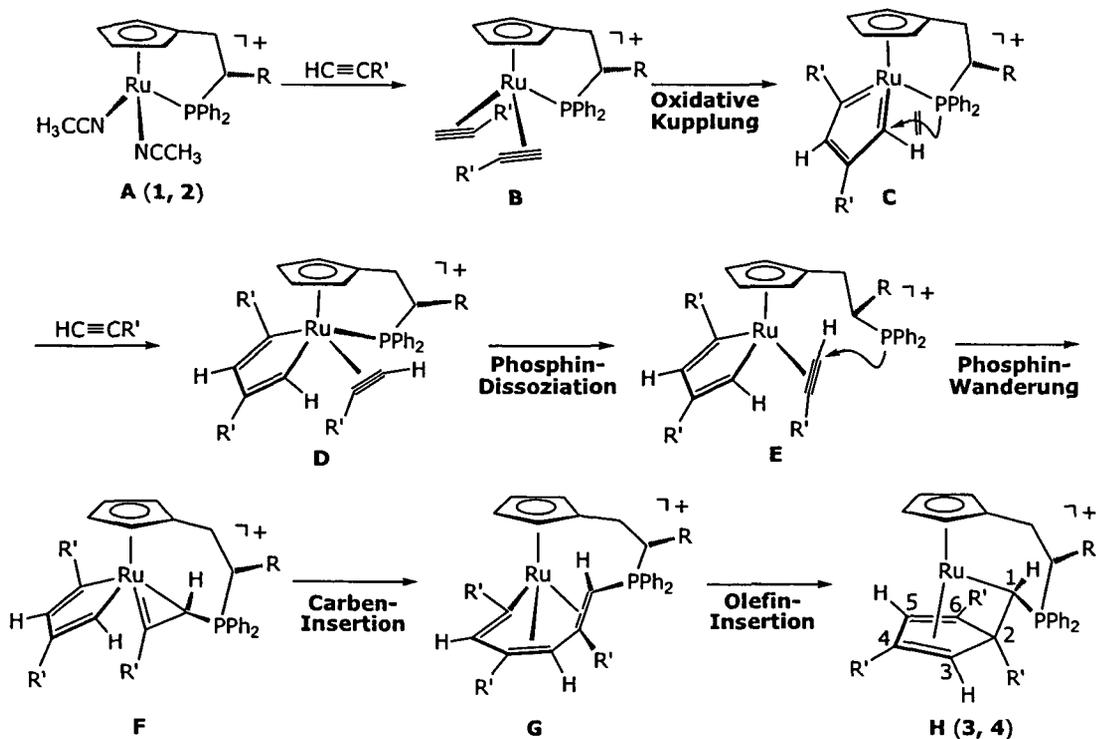
Die in Abbildung 9 dargestellte Molekülstruktur von **23a** weist [Klavierstuhlgeometrie] auf. So bezeichnet man diese Anordnung von drei Liganden an einem Halbsandwichkomplex. In diesem Fall stellen die beiden C=C-Doppelbindungen des η⁴-Cyclopentadiens und die -CHPPh₂-Gruppe die [Stuhlbeine] dar. Die Ru-C-Bindungsabstände zum Cyclopentadienyliganden sind alle ungefähr gleich lang und betragen zwischen 2.188(2) und 2.204(2) Å. Die Ru-C(8)-Bindung entspricht mit 2.181(2) Å einer typischen Ru-C(sp³)-Einfachbindung in Ru(II)-Komplexen, wie

ein Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen zeigt. In $[\text{RuCp}(\eta^4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_9)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_9)\text{CH-PCy}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_{10}))]\text{PF}_6$ ⁶⁰ und $[\text{Ru}(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)(\kappa^2\text{S,S}(\text{SPPH}_2)_2\text{-}\eta^1\text{-CMe})]\text{PF}_6$ ⁶⁶ betragen die Ru-C- σ -Bindungsabstände 2.214(2) und 2.239(10) Å. Die Butadien-C-C-Bindungen C(10)-C(11), C(11)-C(12) und C(12)-C(13) lassen ein kurz-lang-kurz-Muster mit alternierenden Abständen von 1.409(2), 1.434(3) und 1.416(2) Å erkennen. Die Bindungslängen zum quarternären Kohlenstoffatom C(9) betragen 1.543(2) Å zu C(8), 1.558(2) Å zu C(10) und 1.531(2) Å zu C(13).

Reaktionsmechanismus

Für die Umsetzung von **19**, **20** und **21** mit terminalen Alkinen zu **23a-e**, **24** und **25** wurde mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der in Schema 46 abgebildet ist. Dazu wurden DFT/B3LYP-Rechnungen mit Gaussian 98 durchgeführt, wobei als Modellkomplex $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PH}_2)(\text{HCN})_2]^+$ (**A**) und als Modellsubstrat $\text{HC}\equiv\text{CH}$ verwendet wurde. Die Energieprofile für die Umsetzung von **A** zum [2+2+1]-Cycloadditionsprodukt $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2\text{-}\kappa^1\text{C-CH-}\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$ (**H**) sind in den Schemata 47 und 48 (Energien in kcal/mol) wiedergegeben. Die Zuverlässigkeit dieser Rechenmethode spiegelt sich in der guten Übereinstimmung der berechneten Geometrien von **A** und **H** mit den Ergebnissen der Kristallstrukturuntersuchungen von **19**, **20** und **21**⁹⁷ sowie **23a** wieder.

Schema 46

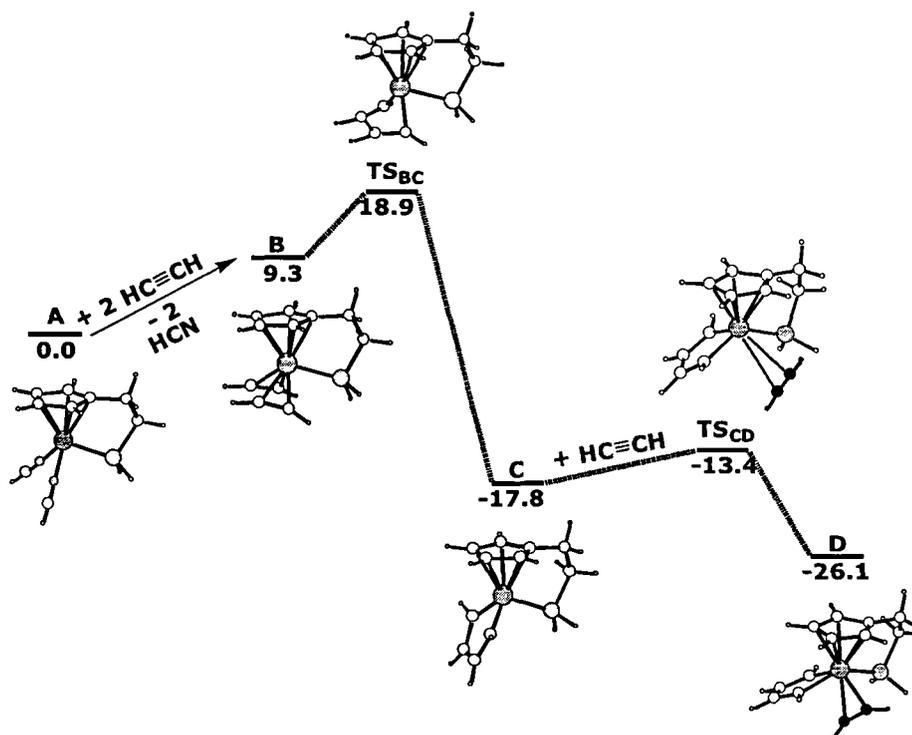


⁶⁶Valderrama, M.; Contreras, R.; Arancibia, V.; Munoz, P. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 221.

⁹⁷Doppiu, A.; Englert, U.; Salzer, A. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 435.

Im ersten Schritt wurden die beiden hemilabil gebundenen Acetonitrilliganden durch Acetylene ersetzt, die η^5 -side-on an das Ruthenium-Cp-Phosphin-Fragment koordiniert η^5 -Komplex **B** ergeben. Wie bei den analogen Monodentat-Phosphinkomplexen reagiert **B** in einer regioselektiven Kopf-Schwanz-Kupplung zum 1,3-disubstituierten Metallacyclopentatrien-Intermediat **C**.

Schema 47



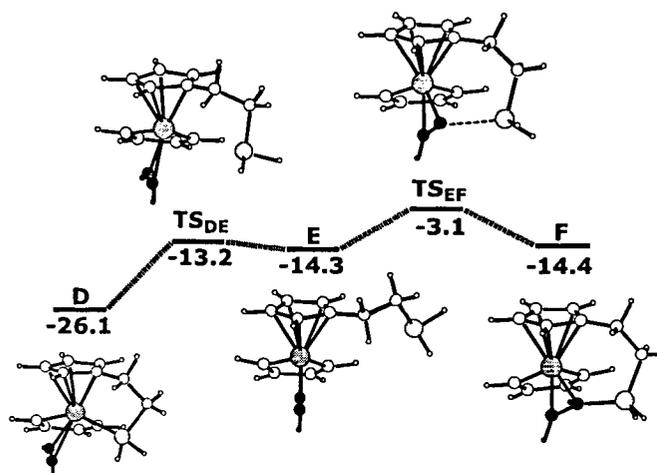
Die Aktivierungsbarriere für den Übergangszustand TS_{Bc} ist mit 9.6 kcal/mol nicht signifikant hoch, und die Bildung von **C** ist mit 27.1 kcal/mol stark exotherm. Die berechnete Struktur von **C** stimmt gut mit den Kristallstrukturen ähnlicher Verbindungen mit CpRuBr - und RuCp^+Cl -Fragmenten,⁹⁸ sowie mit kürzlich durchgeführten DFT-Berechnungen ähnlicher Systeme überein.^{99,100} Wie bereits in Schema 44 veranschaulicht wurde, ist bei Verbindung **C** der Winkel zwischen dem Metallazyklus und dem gebrückten Phosphinliganden groß genug zur Koordination eines weiteren Alkyls unter Bildung des Metallacyclopentadien-Acetylen-Komplexes **D**.

⁹⁸a) Albers, M. O.; de Waal, D. J. A.; Liles, D. C.; Robinson, D. J.; Singleton, E.; Wiege, M. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1680. b) Ernst, C.; Walter, O.; Dinjus, E.; Arzberger, S.; Görls, H. *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 801.

⁹⁹Kirchner, K.; Calhorda, M. J.; Schmid, R.; Veiros, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11722.

¹⁰⁰Calhorda, M. J.; Kirchner, K.; Veiros, L. F. in *Perspectives in Organometallic Chemistry*, C. G. Screttas, B. R. Steele (Eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**, 111.

Schema 48



Die dicht gedrängte Anordnung der Liganden bei **D** und die Ringspannung durch den zweiatomigen Linker zum Cp-Ring¹⁰¹ tragen dazu bei, dass die Ru-P-Bindung aus sterischen Gründen labil genug wird, um in einer endothermen Reaktion Verbindung **E** zu erhalten, bei der der Phosphinarm nicht mehr an das Rutheniumzentrum koordiniert ist. In weiterer Folge kommt es zum intramolekularen nukleophilen Angriff des gebrückten Phosphins auf das koordinierte Acetylen, was zur Bildung des Metallacyclopentadien-1-Metallacyclopropen-Komplexes **F** führt. Die Aktivierungsenergie für diesen Schritt beträgt 11.2 kcal/mol. In der Literatur finden sich Beispiele für Reaktionen von koordinierten Alkinen mit ebenfalls koordinierten Phosphinen, bei denen 1-Metallacyclopropen- und Vinylkomplexe entstehen^{102,103} ebenso wie intermolekulare nukleophile Additionen von Phosphinen und Phosphiten an Alkin-Liganden.¹⁰⁴

Das Intermediat **F** geht nun leicht eine C-C-Kupplung zwischen dem Carben-C des Metallacyclopropens und dem unsubstituierten α -Kohlenstoffatom des Metallacyclopentadiens ein. Die exotherme Bildung von Komplex **G** hat eine Aktivierungsenergie von nur 2.5 kcal/mol und setzt eine Energie von 35.0 kcal/mol frei. Der letzte und auch geschwindigkeitsbestimmende Schritt mit einer Energiebarriere von 15.4 kcal/mol ist die Insertion der Vinylgruppe in das η^2 -koordinierte Olefin, um das [2+2+1]-Cyclotrimerisierungsprodukt **H** zu erhalten. Die Gesamtreaktion von **A** zu **H** ist stark exotherm mit einem Energiegewinn von -82.0 kcal/mol.

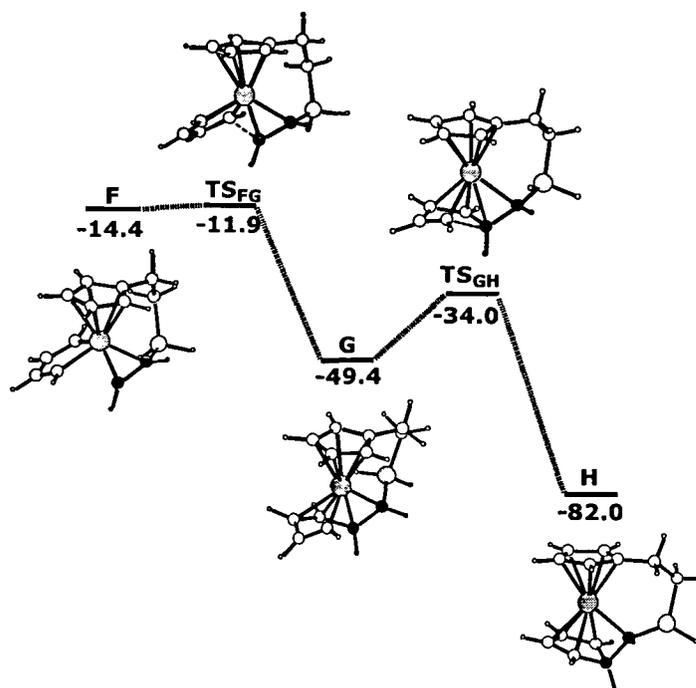
¹⁰¹Casey, C. P.; Czerwinski, C. J.; Fusie, K. A.; Hayashi, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3971.

¹⁰²Ishino, H.; Kuwata, S.; Ishii, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 13.

¹⁰³O'Donnor, J. M.; Bunker, K. D. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *22*, 5268.

¹⁰⁴a) Davidson, J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2423. b) Davidson, J. L.; Vasapollo, G.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1025. c) Allen, S. R.; Beevor, R. G.; Green, M.; Norman, N. C.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 435. d) Morrow, J. R.; Tonker, T. L.; Templeton, J. L.; Kenan, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6956.

Schema 49



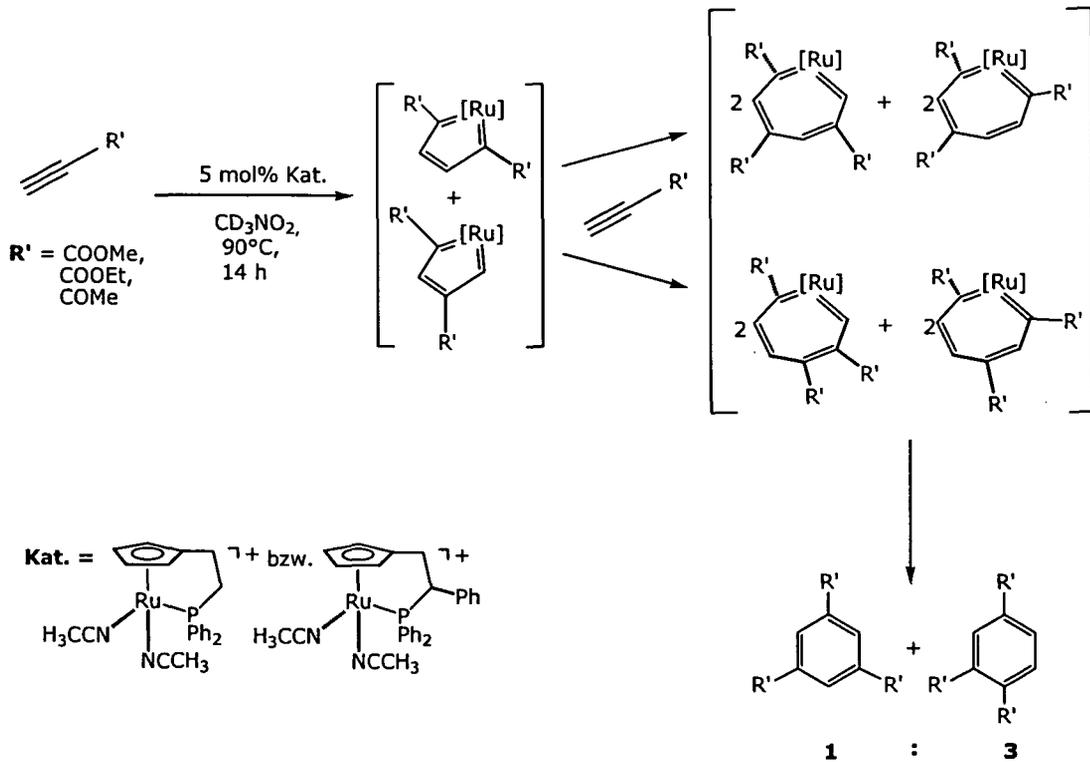
Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden auch Tieftemperatur-NMR-Experimente durchgeführt. Dazu wurde **19a** mit drei Äquivalenten $\text{HC}\equiv\text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$ in Aceton- d_6 umgesetzt, und der Reaktionsverlauf bei -30°C mittels ^1H - und ^{31}P -HMBC-Experimenten verfolgt. Dabei konnte die Bildung eines Intermediats mit einer ^{31}P -Resonanz bei 16.3 ppm, die mit einem Protonensignal bei 4.76 ppm ($J_{\text{PH}} = 17.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz) korreliert, beobachtet werden. Diese Ergebnisse sind ein klarer Nachweis für eine $-\text{PPh}_2\text{-CH=CR}\equiv\text{CH}$ -Einheit, bei der das Phosphin bereits an einen Kohlenstoff, der ein Proton trägt, gebunden ist. Das stimmt strukturell mit Intermediat **G** überein, und ist eine experimentelle Bestätigung für den theoretisch berechneten Reaktionsmechanismus.

2.4.3.2. [2+2+2] Cyclotrimerisierung von Alkinen

Komplex **19a** wurde auch mit Alkinen ohne $\alpha\text{-H}$ umgesetzt, die sich in den elektronischen Eigenschaften deutlich von den zuvor besprochenen Arylalkinen und 1-Ethynylcyclohexen unterscheiden. Dabei zeigte sich, dass neben der [2+2+1]-Cycloaddition auch andere Reaktionswege möglich sind. **19a** wurde mit einem Überschuss von $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{COOMe}$, COOEt , COMe) in CD_3NO_2 versetzt, und der Reaktionsverlauf bei Raumtemperatur mit ^1H - und ^{31}P -NMR verfolgt. Dabei entstanden in allen Fällen nur geringe Mengen ($< 10\%$) des erwarteten Komplexes $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^1\text{C-CH-}\eta^4\text{-C}_5\text{R}\zeta\text{H}_2)]\text{PF}_6$, die im ^{31}P -NMR jeweils das charakteristische Singulett bei 20 ppm zeigten. Die organischen Hauptprodukte konnten als Isomerenmischung der 1,2,4- und 1,3,5-trisubstituierten Benzolderivate durch Vergleich mit

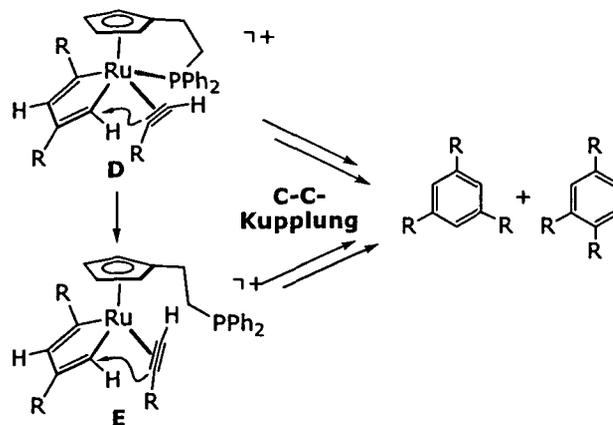
der Literatur¹⁰⁵ identifiziert werden, wobei nach 5 Tagen bei 20°C ca. 60% des [2+2+2]-Cyclotrimerisierungsprodukts entstanden.

Schema 50



Die Cyclotrimerisierung von Propargylsäuremethylester, Propargylsäuremethylester bzw. Ethinyl-Methylketon mit 5 mol% **19a** als Katalysator bei 90°C ergab nach 14 Stunden quantitativ eine 3:1-Mischung des jeweiligen unsymmetrischen und symmetrischen trisubstituierten Benzols.

Schema 51



¹⁰⁵E. Rüba; R. Schmid; K. Kirchner; M. J. Calhorda J. Organomet. Chem. 2003, 682, 204.

Auch der Einsatz des chiralen Komplexes **20** führte zu genau denselben Ergebnissen und hatte keinerlei Auswirkung auf die Regioselektivität. Prinzipiell kann die [2+2+2]-Cyclotrimerisierung, die als eine Konkurrenzreaktion zur [2+2+1]-Cycloaddition darstellt, ausgehend von den Intermediaten **D** oder **E** ablaufen.

Auch der Einsatz des chiralen Komplexes **20** führte zu genau denselben Ergebnissen und hatte keinerlei Auswirkung auf die Regioselektivität. Prinzipiell kann die [2+2+2]-Cyclotrimerisierung, die als eine Konkurrenzreaktion zur [2+2+1]-Cycloaddition darstellt, ausgehend von den Intermediaten **D** oder **E** ablaufen. In der neueren Literatur finden sich detaillierte, auf DFT-Rechnungen basierende Reaktionsmechanismen für [2+2+2]-Cyclotrimerisierungen mit verwandten RuCp-Katalysatorsystemen.^{106,107} Da jedoch die C-C-Kupplung zwischen dem Metallacyclopentadien und dem η^2 -koordinierten Alkin in keinem Fall regioselektiv ablief, ist anzunehmen, dass Komplex **E** das Schlüsselintermediat bei dieser Reaktion ist. Da bei **E** der Phosphinarm nicht an das Rutheniumzentrum koordiniert ist, sollten keinerlei sterische Einschränkungen zum Tragen kommen und die Kupplung zu jedem der beiden Alkin-Kohlenstoffe gleich wahrscheinlich sein. Bei **D** hingegen sollte die Koordination des Phosphinhenkels die sterisch weniger anspruchsvolle Kupplungsvariante \square das bedeutet die Kupplung des unsubstituierten α -Kohlenstoffatoms des Metallazyklus und dem Alkin - eindeutig begünstigen.

2.4.4. Eisen Cp-Phosphinkomplexe

Die Chemie von Eisen(II)-Halbsandwichkomplexen mit dem $[\text{FeCp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$ -Fragment ist aufgrund seiner Stabilität und der einfachen Synthese in der Literatur seit langem bekannt.¹⁰⁸ Neben Carbenkomplexen, die Cyclopropanierungsreaktionen von Olefinen eingehen,¹⁰⁹ sind auch Alkylierungen,¹¹⁰ Aldolreaktionen,¹¹¹ Michaeladditionen¹¹² und Diels-Alder-Reaktionen¹¹³ ausführlich beschrieben. Der Vorteil dieser Eisen(II)-Komplexe ist ihre thermische Stabilität und Oxidationsunempfindlichkeit. Trotz der starken Bindung des Kohlenmonoxid-Liganden an das Metallzentrum, sind derartige Verbindungen durch die Photolabilität des CO brauchbare Precursorkomplexe, die durch Bestrahlen mit UV-Licht Koordinationsstellen freigeben können.

¹⁰⁶Calhorda, M. J.; Kirchner, K.; Veiros, L. F. in *Perspectives in Organometallic Chemistry*, C. G. Screttas, B. R. Steele (Eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003, 111.

¹⁰⁷Kirchner, K.; Calhorda, M. J.; Schmid, R.; Veiros, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 11721.

¹⁰⁸a) Davies, S.G. *Pure Appl. Chem.* 1988, 60, 13. b) Liebeskind, L.S.; Welker, M.E.; Fengl, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 10, 6328. c) Brookhart, M.; Liu, Y.; Goldman, E.W.; Timmers, D.A.; Williams, G.D. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 927.

¹⁰⁹M. Brookhart, M.; Studabaker, W. B. *Chem. Rev.* 1987, 87, 411.

¹¹⁰a) Davies, S. G.; Aktogu, N.; Felkin, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 1302. b) Baird, G. J.; Bandy, J. A.; Davies, S. G.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 1202. c) Brown, S. L.; Davies, S. G.; Foster, D. F.; Seemann, J. I.; Warner, P. *Tetrahedron Lett.* 1986, 827, 623. d) Ojima, I.; Kwon, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 5617. e) Liebeskind, L. S.; Welker, M. E.; Goedken, V. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 441.

¹¹¹a) Liebeskind, L. S.; Welker, M. E. *Tetrahedron Lett.* 1984, 4341. b) Liebeskind, L. S.; Fengl, R. W.; Welker, M. E. *Tetrahedron Lett.* 1985, 3075. c) Davies, S. G.; Dordor, I. M.; Walker, J. C.; Warner, P. *Tetrahedron Lett.* 1984, 2709. d) Davies, S. G.; Dordor, I. M.; Warner, P. *J. Chem. Soc., un.* 1984, 956.

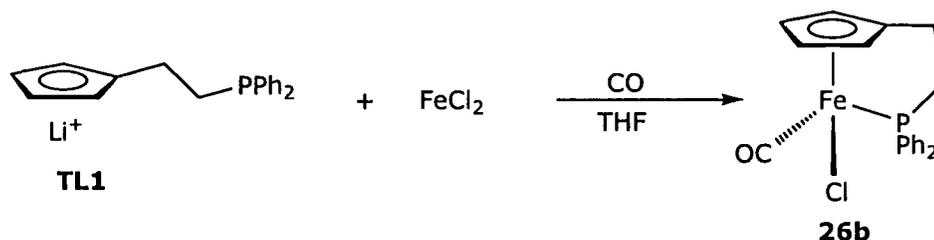
¹¹²a) Herndon, J. W.; Wu, C.; Ammon, H. L. *J. Org. Chem.* 1988, 53, 3875. b) Davies, S. G.; Walker, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 209. c) Davies, S. G.; Walker, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 495. d) Davies, S. G.; Sutton, K. H.; Walker, J. C.; Jones, R. H.; Prout, K. *Tetrahedron Lett.* 1986, 42, 5123.

¹¹³Davies, S. G.; Walker, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 609.

2.4.4.1. $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CO})\text{X}]$ (X = Cl, Br)

Basierend auf den Resultaten der Ruthenium-analogen Verbindungen war es nahe liegend, in der Literatur nach Eisenkomplexen mit einem Cp-Phoshin-Bidentatliganden zu suchen. $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CO})\text{Cl}]$ (**26b**)- die einzige bekannte derartige Verbindung - wurde 1995 von Wang publiziert.¹¹⁴

Schema 52



Ausgehend von frisch hergestelltem, wasserfreiem Eisen(II)chlorid, das in absolutem THF unter Kühlung mit dem Lithiumsalz des Cp-P-Liganden umgesetzt wird, kann man durch Einleiten von Kohlenmonoxid Komplex **26b** in schwankenden Ausbeuten von maximal 39% gewinnen.

Dieser Syntheseweg beinhaltet jedoch einige Schwierigkeiten: Wasserfreies Eisen(II)chlorid ist schwer löslich, muss aber wegen des feuchtigkeitsempfindlichen Lithiumorganyls verwendet werden. Um das Intermediat \square bei dem vermutlich THF schwach an das Metallzentrum koordiniert ist - vollständig zu quenchen, ist es notwendig, zwei Stunden lang CO durch die Reaktionsmischung zu leiten.

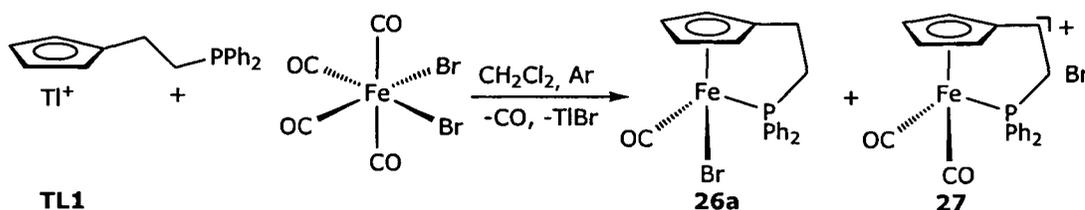
Aufgrund dieser Nachteile wurde versucht, einen anderen Precursor als Fe^{2+} -Quelle zu verwenden, und die Synthese zu optimieren.

Synthese und Charakterisierung

Als Ausgangsstoff wurde $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ eingesetzt, das quantitativ durch oxidative Addition von einem Äquivalent Brom an Eisenpentacarbonyl erhalten wird. Diese Eisen(II)verbindung setzt in Gegenwart potentieller Liganden leicht Kohlenmonoxid frei und stellt so Koordinationsstellen zur Verfügung. Bei der stöchiometrischen Umsetzung mit dem Thalliumsalz des Cp-Phosphin-Liganden TL1 in Methylenchlorid erhält man eine Mischung des neutralen $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CO})\text{Br}]$ (**26a**) und des kationischen $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CO})_2]\text{Br}$ (**27**). Das Verhältnis der beiden lässt sich durch Einleiten von Argon durch die Reaktionslösung, um freigesetztes Kohlenmonoxid auszutreiben, zugunsten von **26a** verschieben.

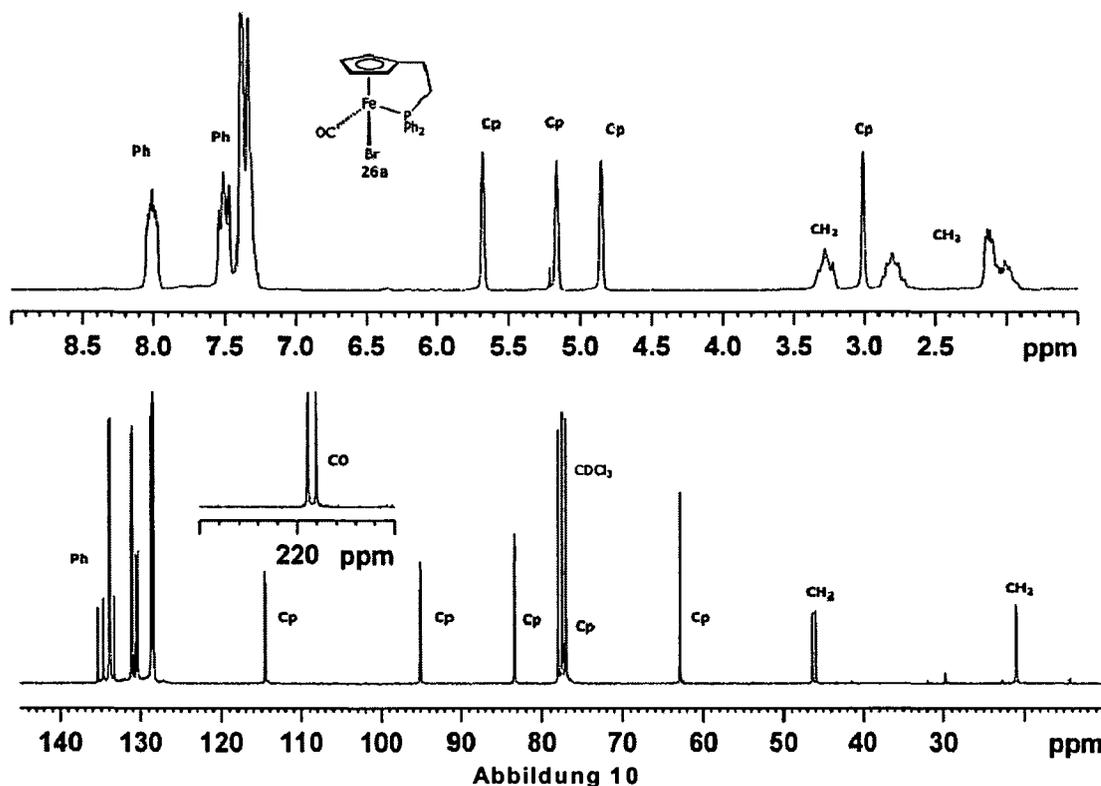
¹¹⁴Wang, T. F.; Juang, J. P.; Wen, Y. S. J. Organomet. Chem 1995, 503, 117.

Schema 53



Nach dem Abtrennen des Thalliumbromid-Niederschlags durch Filtrieren über Celit in einer Umkehrfritte wird **26a** durch Umkristallisieren aus Toluol, in dem der kationische Komplex **27** unlöslich ist, in 59% Ausbeute gewonnen.

Das smaragdgrüne Produkt, das in fast allen gängigen Lösungsmitteln löslich ist, ist als Feststoff und in Lösung luftstabil und wurde mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Man erkennt das Signal des gebückten Phosphins im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer für koordinierte Phosphine erwarteten Verschiebung von 71.8 Hz.



^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **26a** in CDCl_3 . Der Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrums zeigt das Signal des CO-Liganden mit einer Phosphor-Kopplungskonstanten von 27 Hz.

Im Protonenspektrum erscheinen die breiten Signale des Cp-Rings bei 5.68, 5.16, 4.85 und 3.01 ppm. Zwei der zehn Phenylprotonen sind gegenüber den restlichen 0.5 ppm tieffeldverschoben; eine Tieffeldverschiebung in derselben Größenordnung lässt sich auch bei einem der Protonen der Ethylenbrücke beobachten, das als Multiplett zwischen 3.37 und 3.19 zu finden ist. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum erkennt man das CO-Signal als charakteristisches Duplett mit einer Kopplung von 27 Hz bei 219.2 ppm. Die Phenylringe sind nicht äquivalent und geben

daher jeweils vier unterschiedliche Resonanzen, die durch die Phosphorkopplung zu Dupletts aufspalten. Das quarternäre C-Atom des Cp-Rings liefert ein Duplett mit einer C-P-Kopplungskonstanten von 6.7 Hz, das tieffeldverschoben bei 114.5 ppm liegt. Die α -Cp-Signale haben Kopplungskonstanten von 4.0 und 2.7 Hz und geben Signale bei 95 und 77 ppm. In β -Stellung zur Brücke koppeln die Cp-Signale nicht mit dem Phosphoratom. Ihre ^{13}C -Resonanzen können bei 83.4 und 62.9 ppm lokalisiert werden. Die Ethylenbrücke ergibt zwei Dupletts bei 46.2 und 20.8 ppm aus, mit C-P-Kopplungen von 31.7 und 6.1 Hz.

Die beobachteten NMR-Daten stehen in Einklang mit den Literaturdaten der Cl-analogen Verbindung **26b**.

Durch Etherdiffusion wurden aus einer Lösung von **26a** Kristalle erhalten, die in weiterer Folge einer Kristallstrukturanalyse unterzogen wurden. Die Verbindung weist eine verzerrte Klavierstuhlgeometrie auf. Die Winkel, die jeweils zwei koordinierte Atome mit dem Eisen im Zentrum einschließen sind $93.68(6)^\circ$ zwischen P und Br, $95.1(9)^\circ$ zwischen CO und Br, und mit $97.7(8)^\circ$ ist der größte Winkel CO-Fe-P. Die Achse Fe-CO ist mit $172.5(14)^\circ$ annähernd linear. Der C-O-Bindungsabstand ist mit $1.207(18)$ Å ebenso wie die Fe-P-Bindung mit $2.2009(17)$ Å länger als in den von Wang¹¹³ publizierten Verbindungen $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPH}_2)(\text{CO})\text{R}]$ (R = CH_3 , $\text{C}\equiv\text{CPh}$, $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$).

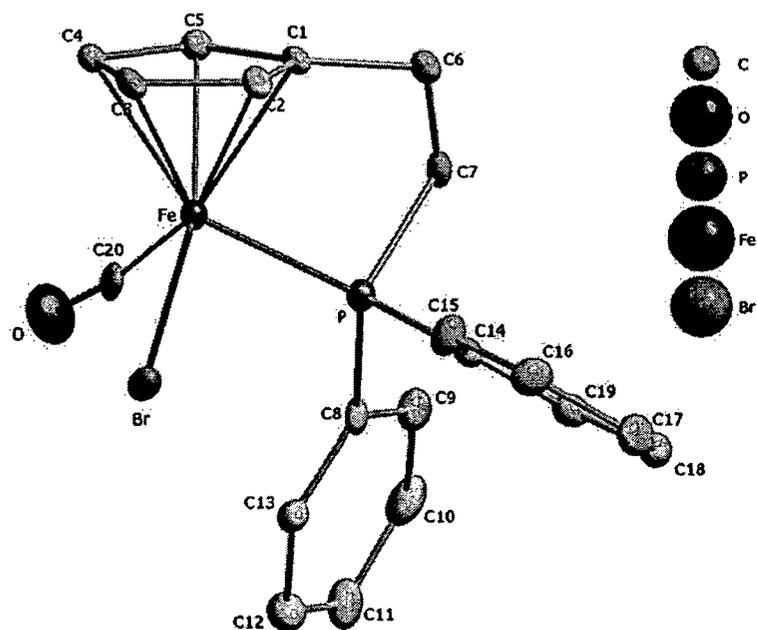
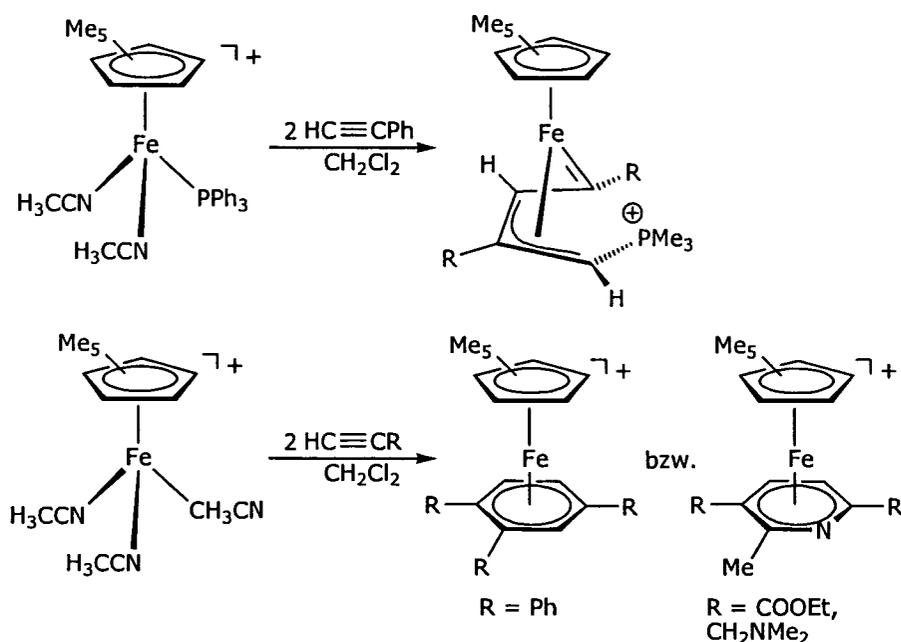


Abbildung 11

Molekülstruktur von **26a** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Fe-C(1-5)_m 2.0912, Fe-C(20) 1.7399(12), Fe-P 2.2009(17), Fe-Br 2.4516(17), C(20)-O 1.207(18), C(20)-Fe-Br 95.1(9), C(20)-Fe-P 97.7(8), P-Fe-Br 93.68(6), Fe-C(20)-O 172.5(14).

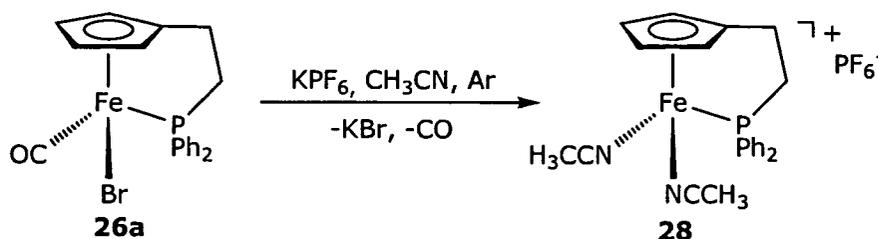
Schema 55



Herstellung und Reaktion mit Alkinen

$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CO})\text{Br}]$ (**26a**) wurde mit 1.1 Äquivalenten Kaliumhexafluorophosphat in absolutem Acetonitril in einem Quarzreaktor vorgelegt, und die smaragdgrüne Lösung durch Einleiten von Argon entgast. Anschließend wurde eine Stunde lang mit UV-Licht bestrahlt, um das photolabile CO gegen Acetonitril auszutauschen. Die Reaktion läuft allerdings nur dann vollständig ab, wenn das freigesetzte Kohlenmonoxid aus der Lösung ausgetrieben wird, indem man auch während der Bestrahlung Argon durchleitet. Das Ende der Reaktion erkennt man an einer tiefen Purpurfärbung der Lösung, die, solange noch Edukt vorhanden ist, eine braune Mischfarbe annimmt.

Schema 56



$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (**28**), das dabei quantitativ entsteht, ist ausschließlich gelöst in Acetonitril stabil, da die Acetonitrilliganden viel labiler koordiniert sind als am Ruthenium. In Acetonitril findet ein schneller Austausch statt, weshalb bei NMR-Messungen nur die Signale des Cp-Phosphin-Liganden detektierbar sind. Das Phosphorsignal der

PR₂-Gruppe erscheint als Singulett bei 56.2 ppm. Diese Eigenschaften zeichnen auch die analogen Cp- und Cp⁻-Monodentat-Komplexe aus der oben zitierten Literatur aus.

28 wurde ohne weitere Aufarbeitung oder Charakterisierung mit Alkinen ohne α -H umgesetzt, mit dem Ziel, analoge Verbindungen von **23a-e** am Eisen zu erhalten. Zunächst wurde die Reaktionslösung nach der Bestrahlung direkt mit fünf Äquivalenten *p*-Tolylacetylen versetzt. Durch den großen Überschuss an Acetonitril kam es jedoch zu keiner Reaktion. Aus diesem Grund wurde die Reaktionslösung bei weiteren Versuchen mit zehn Äquivalenten RC \equiv CH (R = Phenyl, *p*-Tolyl, Ferrocenyl) versetzt, und anschließend das Lösungsmittel, das vor dem Alkin verdampft, im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde unter Inertgas in absolutem Methylenchlorid aufgenommen, und die Reaktionsmischung zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abgezogen, und das zurückbleibende Öl mit Methylenchlorid und Acetonitril als Laufmittel über neutrales Aluminiumoxid chromatographiert.

Die einzelnen Fraktionen wurden jeweils mittels ¹H-, ³¹P{¹H}- und gegebenenfalls ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Protonenspektren sind wie auch bei den Rutheniumverbindungen **23a-e** aufgrund der Vielzahl an Signalen sehr komplex und weisen nicht zuordenbare Signale auf. Die ³¹P{¹H}-Spektren aller untersuchten Proben zeigten Signale zwischen 15 und 22 ppm. Dies könnte auf ein [2+2+1]-Cycloadditionsprodukt hindeuten. In den ¹³C{¹H}-Spektren konnten jedoch keine charakteristischen Dupletts im Bereich von -30 ppm □ wie bei den analogen Rutheniumverbindungen - beobachtet werden.

2.4.5. Zusammenfassung

Setzt man anstelle der Monodentatkomplexe [RuCp(CH₃CN)₂(ER₃)]PF₆ **2a-d**, **3a,b** die Cp-P-Heterobidentat-Komplexe [Ru(η^5 -C₅H₄CH₂CH₂- κ^1 P-PPh₂)(CH₃CN)₂]X (**19a**: X⁻ = PF₆⁻; **19b**: X⁻ = BF₄⁻) bzw. die chiralen Derivate [(S)-Ru(η^5 -C₅H₄CH₂CH(Ph)- κ^1 P-PPh₂)(CH₃CN)₂]BF₄ (**20**) und [(S)-Ru(η^5 -C₅H₄CH(Cy)CH₂- κ^1 P-PPh₂)(CH₃CN)₂]BF₄ (**21**) mit terminalen Alkinen ohne α -H um, kommt es zu einer bemerkenswerten Änderung des Reaktionsverhaltens. Diese Komplexe reagieren mit drei Äquivalenten HC \equiv CR□(R□= Ph, C₆H₉, *p*-C₆H₄Me, *p*-C₆H₄OMe, Ferrocenyl (Fc)) in einer ungewöhnlichen [2+2+1]-Cycloaddition in hohen Ausbeuten zu [Ru(η^5 -C₅H₄CH₂CH₂PPh₂- κ^1 C-CH- η^4 -C₅R□H₂)]PF₆ (**23a-e**), [Ru(η^5 -C₅H₄CH₂CH(Ph)PPh₂- κ^1 C-CH- η^4 -C₅R□H₂)]BF₄ (**24**) und [Ru(η^5 -C₅H₄CH(Cy)CH₂PPh₂- κ^1 C-CH- η^4 -C₅R□H₂)]BF₄ (**25**), wobei in allen Fällen jeweils nur ein Stereoisomer entsteht. Es wurde ein Mechanismus für diese Cyclootrimerisierung vorgeschlagen, der sich auf DFT/B3LYP-Berechnungen stützt und durch experimentelle Daten von 2D-Tieftemperatur-NMR-Experimenten bestätigt wurde. Dabei ist ein Metallacyclopentatrien-Komplex ein Schlüssel-Intermediat.

Die Verbindungen **19a,b**, **20** und **21** wurden auch in katalytischen [2+2+2]-Cyclootrimerisierungsreaktionen mit den aktivierten Alkinen HC \equiv CR□(R□= COOMe, COOEt, COMe) eingesetzt, wobei zwar vollständiger Umsatz zu den trisubstituierten Benzolderivaten, aber wider Erwarten keine Regioselektivität zu beobachten war.

Die Verbindung $[(S)\text{-Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{-}\kappa^1\text{P-PCy}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (**22**) reagierte mit keinem der eingesetzten Alkine, da offensichtlich der Dicyclohexylphosphin-Ligand sterisch zu anspruchsvoll ist.

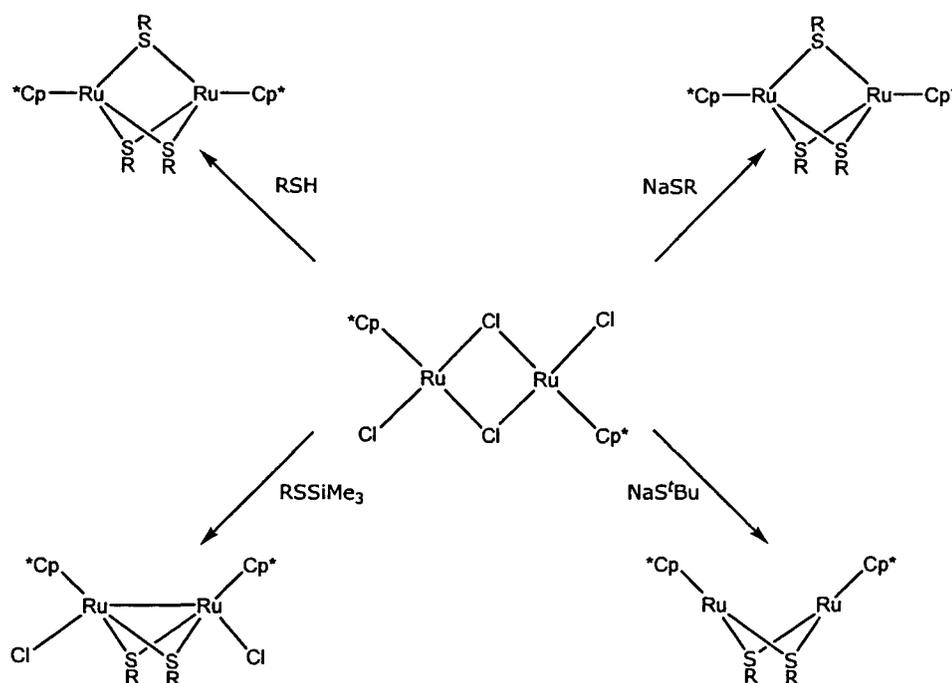
Um das Reaktionsverhalten analoger Eisen(II)-Verbindungen zu untersuchen, wurde $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CO})\text{Br}]$ (**26a**) als Precursorkomplex synthetisiert und unter photochemischen Bedingungen zu $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (**28**) umgesetzt. **28** ist nur gelöst in Acetonitril stabil und wurde in situ mit einer Reihe von Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, C_6H_9 , $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, ferrocenyl (Fc), COOMe, COOEt, COMe) in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen umgesetzt. Trotz einer Vielzahl spektroskopischer Daten konnte keines der Reaktionsprodukte eindeutig identifiziert werden.

2.5. Thiolat-gebrückte Dirutheniumkomplexe

Dinukleare RuCp^* -Komplexe mit brückenden Thiolatliganden stellen eine Verbindungsklasse dar, die in der Literatur ausführlich beschrieben ist und bemerkenswerte Reaktivität gegenüber einer Reihe von Substraten aufweist.¹¹⁸ Diese Dimere fungieren nicht nur als Ausgangsverbindungen für stöchiometrische Reaktionen mit Alkinen,¹¹⁹ Wasserstoff¹²⁰ oder Kohlenmonoxid,¹²¹ sondern haben sich auch als effiziente Katalysatoren für zahlreiche katalytische C-C- oder C-Heteroatom-Verknüpfungen erwiesen. Als Beispiele sind die Reaktion von Propargylalkoholen mit Ketonen zu γ -Keto-Acetylenen¹²², Substitutionsreaktionen von Propargylalkoholen mit Thiolen¹²³ oder die Cycloaddition von Propargylalkoholen mit Phenolderivaten¹²⁴ zu nennen.

Die Synthese der dinuklearen Cp^* -Komplexe erfolgt üblicherweise aus den einfach herstellbaren Ausgangsverbindungen $[\text{RuCp}^*(\mu\text{-Cl})]_4$ oder $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2\text{RuCp}^*\text{Cl}$ durch Umsetzung mit Thiolen, Thiolaten oder Alkylmercaptotrimethylsilanen, wie in Schema 57 dargestellt.

Schema 57



¹¹⁸ Hidai, M.; Mizobe, Y.; Matsuzaka, H. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 1.

¹¹⁹ a) Hidai, M.; Imagawa, K.; Cheng, G.; Mizobe, Y.; Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H. *Chem. Lett.* **1986**, 1299. b) Tanase, T.; Imagawa, K.; Dev, S.; Mizobe, Y.; Yano, S.; Hidai, M. *New J. Chem.* **1988**, *12*, 697. c) Dev, S.; Imagawa, K.; Mizobe, Y.; Cheng, G.; Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Hidai, M. *Organometallics* **1989**, *8*, 1232. d) Takahashi, A.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Chem. Lett.* **1994**, 371.

¹²⁰ Takahashi, A.; Mizobe, Y.; Matsuzaka, H.; Dev, S.; Hidai, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 243.

¹²¹ Dev, S.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4797.

¹²² Nishibayashi, Y.; Wakiji, I.; Ishii, Y.; Uemura, S.; Hidai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3393.

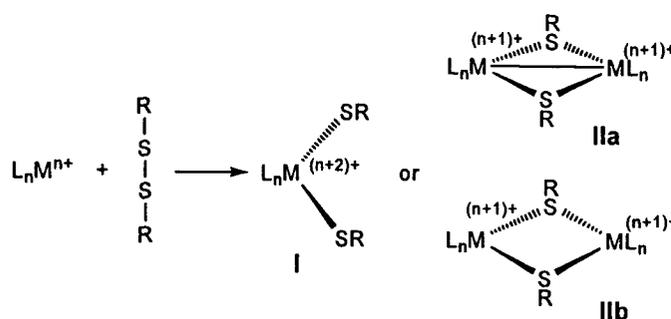
¹²³ Inada, Y.; Nishibayashi, Y.; Hidai, M.; Uemura, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15172.

¹²⁴ Nishibayashi, Y.; Inada, Y.; Hidai, M.; Uemura, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7900.

Da derartige Precursorkomplexe nur mit Cp⁻, nicht aber mit Cp-Liganden herstellbar sind, sind die beschriebenen Methoden nicht für Ruthenium-Cyclopentadienylverbindungen anwendbar. Das scheint der Grund dafür zu sein, dass analoge thiolatgebrückte RuCp-Komplexe bis dato nicht literaturbekannt sind.

Ein alternativer Syntheseweg führt über die oxidative Addition von Aryl- oder Alkyldisulfiden an Übergangsmetallkomplexe in niedrigen Oxidationsstufen zu Thiolat-Komplexen (Schema 58). Dabei können sowohl mononukleare Bisthiolat-Komplexe (I) als auch dinukleare Einheiten mit Thiolatbrücken entstehen. Die Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung (IIa) ist möglich, muß aber nicht stattfinden (IIb).¹²⁵

Schema 58



Der substitutionslabile kationische Ru(II)-Komplex **1** erfüllt die notwendigen Voraussetzungen für eine oxidative Addition von Alkyl- und Aryldisulfiden. Im folgenden Kapitel wird beschrieben, wie auf diese Weise der Einstieg in die dinukleare RuCp-Thiolat-Chemie unter Verwendung leicht herstellbarer Ausgangsverbindungen ermöglicht wird.

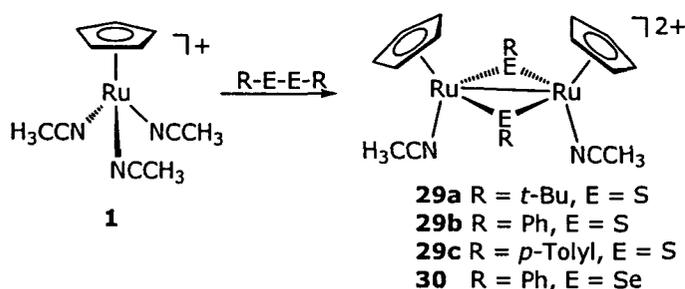
2.5.1. [CpRu(CH₃CN)(μ-SR)₂(CH₃CN)RuCp](PF₆)₂

Synthese und Charakterisierung

Setzt man **1** mit 0.5 Äquivalenten Disulfid R-S-S-R (R = ^tBu, Ph, p-Tolyl) bei 50°C in Nitromethan um, entstehen quantitativ Dirutheniumkomplexe vom Typ [CpRu(CH₃CN)(μ-SR)₂(CH₃CN)RuCp](PF₆)₂ (**29 a-c**).

¹²⁵ a) Liaw, W.-F.; Hsieh, C.-H.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *332*, 153. b) Lee, C.-M.; Lin, G.-Y.; Hsieh, C.-H.; Hu, C.-H.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liaw, W.-F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2393. c) Liaw, W.-F.; Chen, C.-H.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *Organometallics* **1998**, *17*, 2370. d) Lang, R. F.; Ju, T. D.; Kiss, G.; Hoff, C. D.; Bryan, J. C.; Kubas, G. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3899. e) Haines, R. J.; de Beer, J. A.; Greatrex, R. J. *Organomet. Chem.* **1975**, *85*, 89. f) Zanella, R.; Ros, R.; Graziani, M. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2736. g) Lam, C. T.; Senoff, C. V. *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 3790. h) Köpf, H.; Block, B. *Z. Naturforsch.* **1968**, *23b*, 1536.

Schema 59



Die Reaktion mit Diphenyldiselenid verläuft analog zu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-SePh})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{RuCp}](\text{PF}_6)_2$ (**30**) mit exzellenter Ausbeute von 97% (siehe Schema 59).

Die dikationischen Komplexe **29a-c** und **30** sind dunkelbraune, luftstabile Feststoffe, die nur in polaren Lösungsmitteln löslich sind.

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte durch ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen scharfe Signale im erwarteten Bereich. Die Verbindungen sind diamagnetisch und verfügen daher über keine ungepaarte Elektronen. Aufgrund der Signalverhältnisse im Protonenspektrum ist ein monomerer Ruthenium(IV)Komplex auszuschließen. Daraus kann man folgern, dass die Produkte Ruthenium(III)-Dimere sind, die eine Ru-Ru-Einfachbindung aufweisen. Die Thiolat-Komplexe **29a-c** sind hochsymmetrisch und zeigen jeweils nur ein Signal für beide Cp-Ringe. Diese finden sich im Protonenspektrum bei 5.8 und 6.0 ppm und im ^{13}C -Spektrum im Bereich von 88 \square 90 ppm. Die Tieffeldverschiebung der Signale deutet auf eine höhere Oxidationsstufe als im Ru(II)-Precursor hin. Das Signal der Acetonitril-Liganden erscheint im ^1H -Spektrum sowohl gegenüber der Ausgangsverbindung als auch im Vergleich mit freiem Acetonitril hochfeldverschoben bei 1.66 ppm (**29a**) bzw. 1.36 ppm (**29b,c**). In den Spektren des Selenolat-Komplexes (**30**) findet man zwei Cp-Singulets im Verhältnis 3:1. Der Grund dafür ist das Vorliegen von zwei symmetrischen Isomeren im Gleichgewicht. Die übrigen Resonanzen liegen in den gleichen Bereichen wie bei **29b,c**.

Zudem wurden von den Verbindungen **29a,b** und **30** Kristalle erhalten, die für die Durchführung einer Röntgenkristallstrukturbestimmung geeignet waren und die dinukleare Natur der Komplexe bestätigten. Die Abbildungen 12, 13 und 14 geben die Festkörperstrukturen von **29a,b** und **30** wieder. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

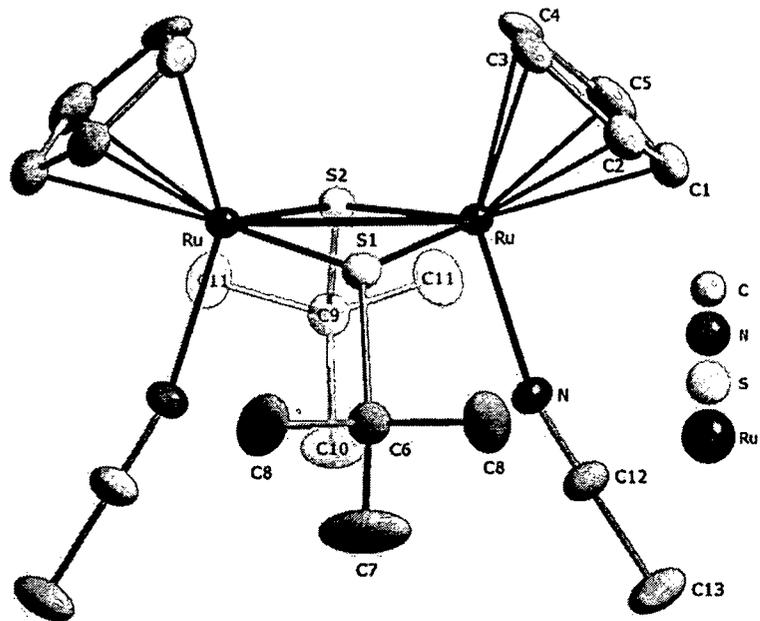


Abbildung 12

Festkörperstruktur von $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-S-t-Bu})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{RuCp}](\text{PF}_6)_2$ (29a) mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Der Komplex ist spiegelsymmetrisch; die nicht nummerierten Atome sind Symmetrieäquivalente der beschrifteten. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und \angle sind in Tabelle 10 aufgelistet.

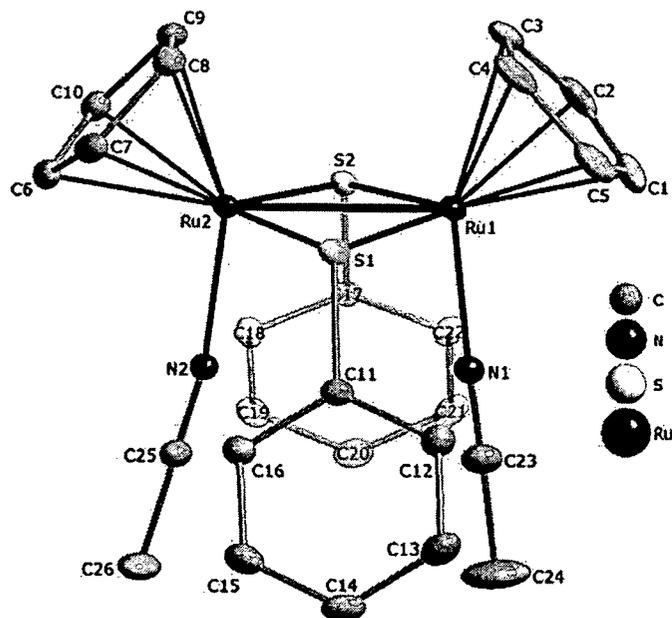


Abbildung 13

Festkörperstruktur von $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-SPh})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{RuCp}](\text{PF}_6)_2\cdot\text{solv}$ (29b·solv) mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- wurde ebenso wie das Lösungsmittel der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und \angle sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Alle Verbindungen enthalten zwei Cyclopentadienyl-Ruthenium-Einheiten, die zueinander in cis-Konfiguration stehen und durch zwei Thiolat- bzw. Selenolat-Liganden miteinander verbrückt sind. Deren Substituenten liegen in gegenseitiger syn-Orientierung gegenüber den Cp-Ringen in anti-orientiert. Die verbleibenden zwei Koordinationsstellen der Dimere sind mit je einem Acetonitril-Liganden pro RuCp-Einheit besetzt. Die verwandten thiolat-gebrückten RuCp⁺-Dimere weisen ähnliche Strukturmerkmale auf.¹²⁶ Von Verbindung **30** kristallisierte zusätzlich das weniger häufige Isomer, bei dem die Phenylsubstituenten in anti-Orientierung zueinander stehen.¹²⁷ Den Clusterkern bildet ein Ru₂S₂-Ring mit gewinkelter Geometrie. Legt man eine □Least-Square□Ebene durch den Ring, weichen die Ringatome um ±0.089 Å (**2a**) bzw. ±0.063 Å (**2b**-solv) aus der Ebene ab. Ähnliche geometrische Gegebenheiten werden auch bei Verbindung **30**-solv beobachtet, bei der die Abweichung der Selenatome aus der Ebene ±0.062 Å beträgt. Die Ru-Ru-Abstände von **29a**, **29c**, and **30** of 2.781(1), 2.753(1) und 2.819(1) Å liegen im typischen Bereich von Ru-Ru-Einfachbindungen, was ebenfalls mit der, trotz der formalen Oxidationsstufe der Metallzentren (+III), diamagnetischen Natur der Dimere in Einklang steht. Die Ru-S-Bindungslängen liegen zwischen 2.305 und 2.312 Å und sind somit ebenso wie die Ru-Se-Abstände von 2.424(1) und 2.421(1) Å in der durch Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen¹²⁴ erwarteten Größenordnung.

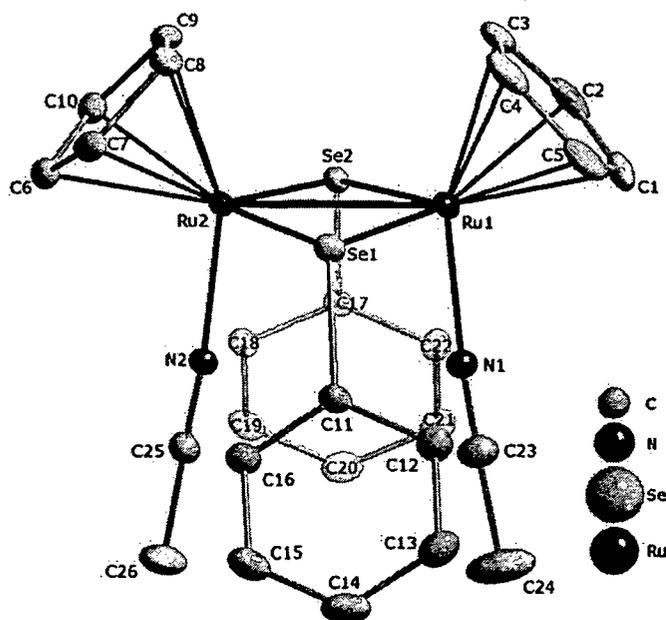


Abbildung 14

Festkörperstruktur von [CpRu(CH₃CN)(μ-SePh)₂(CH₃CN)RuCp](PF₆)₂·solv (**30**·solv) mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF₆⁻ wurde ebenso wie das Lösungsmittel der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] sind in Tabelle 10 aufgelistet.

¹²⁶ (a) Nishio, M.; Matsuzaka, H.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 965. (b) Takagi, Y.; Matsuzaka, H.; Ishii, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 4445.

¹²⁷ Man findet die Festkörper in der Cambridge Structural Database (CCDC-231190).

2.5.2. Reaktionen mit Di-(2-pyridyl-)disulfid

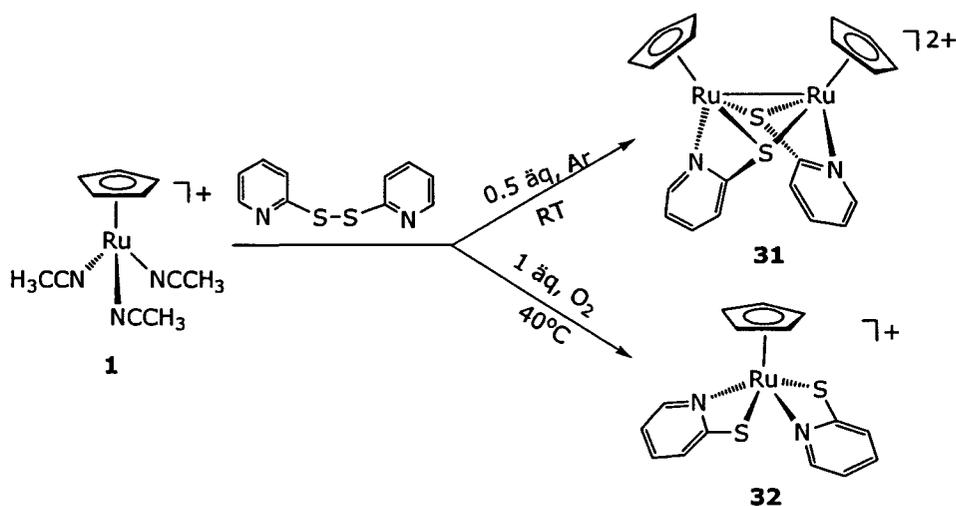
Nachdem gezeigt werden konnte, dass dinukleare Ru(III)-Komplexe **29 a-c** und **30** auf die oben beschriebene Weise leicht zugänglich sind, wurde dieselbe Reaktion mit dem bifunktionellen Disulfid Di-(2-pyridyl-)disulfid durchgeführt, wobei zu erwarten war, dass in diesem Fall alle Acetonitril-Liganden substituiert werden. Stattdessen koordiniert der Pyridinrest des Thiolats über das N-Atom an das Rutheniumzentrum.

Synthese und Charakterisierung

Bei der Umsetzung von **1** mit 0.5 Äquivalenten Di-(2-pyridyl-)disulfid in Nitromethan bei Raumtemperatur erhält man nach 24 Stunden eine braune Reaktionslösung. Aus dieser wurde durch Etherdiffusion der erwartete dinukleare Komplex **31** in Form von smaragdgrünen Kristallen in 93% Ausbeute erhalten. Zusätzlich entstanden dabei hellrote Kristalle eines Nebenprodukts. Dieses wurde als der monomere kationische Komplex $[\text{CpRu}(\kappa^2\text{N,S-pyS})_2]\text{PF}_6$ (**32**) identifiziert.

Während die Pyridylthiolat-Gruppen im dimeren Ru(III)-Ru(III)-Komplex nicht nur chelatisieren, sondern auch als Brückenliganden fungieren, kann das Substrat auch an ein einzelnes Metallzentrum oxidativ addieren, das danach zwei $\kappa^2\text{N,S-pyS}$ -Liganden, die keine brückende Position einnehmen, trägt (**32**).

Schema 60



Um **32** gezielt herzustellen und dabei die Bildung des Dimers (**31**) zu unterbinden, wurden die Versuchsbedingungen modifiziert: Rührt man **1** mit 1.05 Äquivalenten Di-(2-pyridyl-)disulfid vier Stunden lang bei 40°C an der Luft, lässt sich **32** ebenfalls durch Etherdiffusion kristallin in 74% Ausbeute erhalten, nachdem die als Nebenprodukt gebildeten Kristalle von **31** abgetrennt wurden. Die Verbindungen **31** und **32** sind luftstabil, sowohl als Feststoffe als auch in polaren Lösungsmitteln.

Die Verbindungen **31** und **32** sind diamagnetisch und zeigen in den NMR-Spektren scharfe Signale. Durch die höhere Oxidationstufe des Rutheniumzentrums sind die Signale der Cyclopentadienyl-Protonen, verglichen mit Komplex **1**, der ein Singulett für die Cp-Wasserstoffe bei 4.30 ppm liefert, stark ins Tieffeld verschoben. Die Cp-Resonanzen liegen bei 6.14 ppm (**31**) und 6.39 ppm (**32**) im ^1H -Spektrum und bei 90.3 bzw. 95.5 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum.

Die Elektronendichte am Metall beeinflusst auch die Lage der Pyridinsignale, was an der chemischen Verschiebung einiger Atome der $\kappa^2\text{N,S-pyS}$ -Liganden am Ru(IV)-Komplex gegenüber den Pyridinsignalen der dinuklearen Ru(III)-Verbindung klar ersichtlich ist. Die charakteristischen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9

	$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm)					$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm)					
	py ⁶	py ⁴	py ³	py ⁵	Cp	py ²	py ⁶	py ⁴	py ³	py ⁵	Cp
31	7.74	7.69	7.10	6.89	6.14	165.2	155.4	139.9	129.2	124.8	90.3
32	8.58	7.77	7.09	7.03	6.39	176.5	153.1	138.6	126.5	119.2	95.2
34b	7.43	6.64	5.92	5.54	5.47/5.39	162.3	152.7	132.6	112.5	104.3	88.9/84.9

Die in Abbildung 15 dargestellte Festkörperstruktur belegt, dass es sich bei **31** tatsächlich um einen dinuklearen Ru(III)/Ru(III)-Komplex mit einer Metall-Metall-Bindung handelt. Ausgewählte Bindungslängen und \angle winkel werden in Tabelle 10 wiedergegeben.

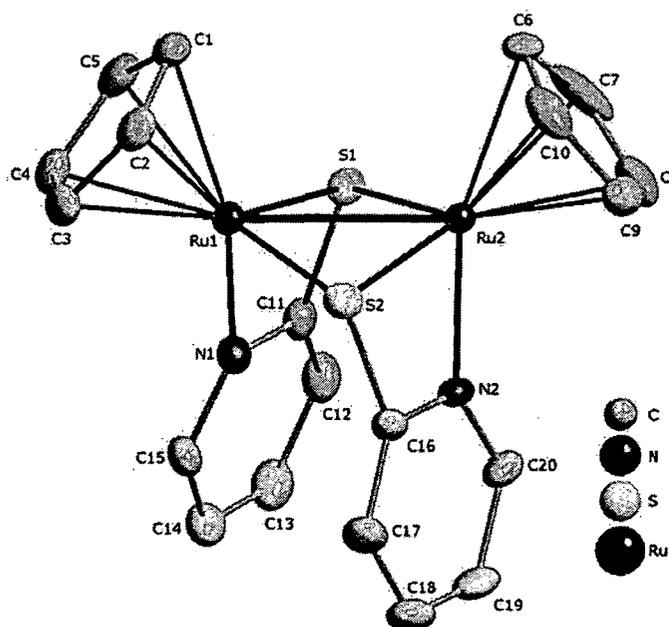


Abbildung 15

Festkörperstruktur von $[\text{CpRu}(\mu\text{-pyS})_2\text{RuCp}](\text{PF}_6)_2$ (**31**) mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und \angle winkel [$^\circ$]: Ru(1)-C(1-5)_m 2.199(5), Ru(2)-C(6-10)_m 2.183(6), Ru(1)-Ru(2) 2.789(1), Ru(1)-N(1) 2.103(4), Ru(1)-S(1) 2.311(1), Ru(1)-S(2) 2.331(1), Ru(2)-N(2) 2.093(4), Ru(2)-S(1) 2.337(1), Ru(2)-S(2) 2.309(1), Ru(1)-S(1)-Ru(2) 73.8(1), Ru(1)-S(2)-Ru(2) 73.9(1), N(1)-Ru(1)-S(1) 67.6(1), N(2)-Ru(2)-S(2) 68.0(1), S(1)-Ru(1)-S(2) 103.9(1), S(1)-Ru(2)-S(2) 103.7(1).

Der Pyridylthiolat-Ligand fungiert sowohl als κ^2 N,S-Chelat als auch Brückenligand. Der Komplexkern besteht aus einem gefalteten Ru_2S_2 -Viererring. Die Normalabstände der Ringatome zu einer durch den Ring gelegten \square Least-Square \square -Ebene betragen ± 0.164 Å. Dieser Wert weicht stark von dem der Verbindungen **29a** und **29b**-solv. $\text{S}(1)\text{-Ru}(1)\text{-S}(2)$ und $\text{S}(1)\text{-Ru}(2)\text{-S}(2)$ schließen Winkel von $103.9(1)^\circ$ bzw. $103.7(1)^\circ$ ein. Der $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2)$ -Abstand von $2.789(1)$ Å liegt im Bereich literaturbekannter Ru-Ru-Einfachbindungen.¹²⁴ Die beiden N,S-Liganden bilden mit den Metallzentren RuNCS-Viererringe, in denen die Atome $\text{S}(1)\text{-Ru}(1)\text{-N}(1)$ bzw. $\text{S}(2)\text{-Ru}(2)\text{-N}(2)$ Winkel von $67.6(1)^\circ$ und $68.0(1)^\circ$ einschließen.

Die in Abbildung 16 mit charakteristischen Bindungslängen und \square winkeln dargestellte Festkörperstruktur von Monomer **32** zeigt eine so genannte \square Klavierstuhlgeometrie \square . Die Plätze der vier \square Stuhlbeine \square werden von je zwei S- und zwei N-Atomen der beiden κ^2 N,S-(2-Pyridyl)-thiolate eingenommen, wobei jeweils die Schwefel- und die Stickstoffatome zueinander in cis-Stellung stehen. Die intramolekularen Abstände zwischen $\text{Ru-N}(1)$, $\text{Ru-N}(2)$, $\text{Ru-S}(1)$ und $\text{Ru-S}(2)$ betragen $2.086(1)$, $2.081(1)$, $2.405(1)$ und $2.396(1)$ Å in dieser Reihenfolge. Die N,S-Liganden bilden mit dem Zentralatom zwei viergliedrige Ringsysteme, die Bindungswinkel von $67.2(1)^\circ$ ($\text{S}(1)\text{-Ru-N}(1)$) $\text{S}(2)\text{-Ru-N}(2)$) und $67.0(1)^\circ$ ($\text{S}(2)\text{-Ru-N}(2)$) einschließen.

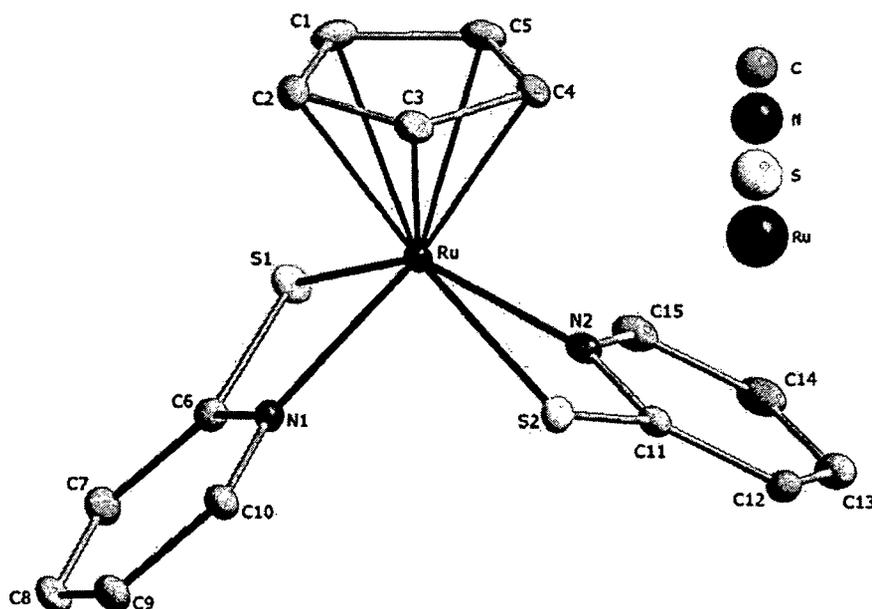


Abbildung 16

Festkörperstruktur von $[\text{CpRu}(\kappa^2\text{N,S-pyS})_2]\text{PF}_6$ (**32**) mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Ru-C}(1-5)_m$ $2.222(2)$, $\text{Ru-S}(1)$ $2.405(1)$, $\text{Ru-S}(2)$ $2.396(1)$, $\text{Ru-N}(1)$ $2.086(1)$, $\text{Ru-N}(2)$ $2.081(1)$, $\text{N}(1)\text{-Ru-S}(1)$ $67.2(1)$, $\text{N}(2)\text{-Ru-S}(2)$ $67.0(1)$.

2.5.3. Reaktion der dinuklearen Acetonitril-Komplexe mit Donorliganden

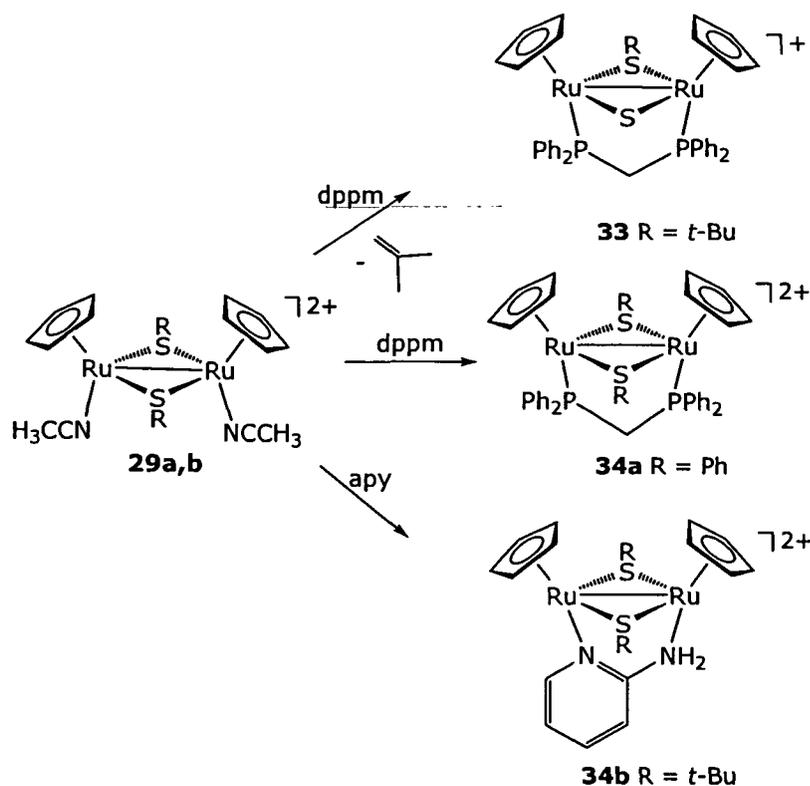
Die dinuklearen Komplexe $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-SR})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{RuCp}](\text{PF}_6)_2$ **29a,b** sollten in der Lage sein, durch Substitution der Acetonitrilmoleküle mit verschiedensten Mono- oder Bidentat-Liganden zu reagieren. Um das zu verifizieren, wurden die Verbindungen mit Diphenylphosphinomethan (dppm), 2-Aminopyridin (apy) und Kaliumbromid umgesetzt.

2.5.3.1. P- und N-Donoren

Synthese und Charakterisierung

29a,b wurden mit 1.1 Äquivalenten dppm in Nitromethan über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch Fällen mit Diethylether wurden die Chelat-Komplexe $[\text{CpRu}(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-S})(\mu\text{-S-t-Bu})\text{RuCp}]\text{PF}_6$ (**33**) und $[\text{CpRu}(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-SPh})_2\text{RuCp}](\text{PF}_6)_2$ (**34a**) in 97 bzw. 98% Ausbeute als rotbraune Feststoffe erhalten.

Schema 61



Bei Edukt **29a** kommt es, wie in Schema 61 dargestellt, im Verlauf dieser Reaktion zur Umwandlung eines μ-tert.-Butylthiolat-Liganden in einen μ-S-Liganden durch Abspaltung eines Alkylsubstituenten. Dabei entstehen stöchiometrische Mengen von Isobuten, das allerdings aufgrund seiner Flüchtigkeit nicht nachgewiesen wurde. Rührt man eine Lösung von **29a** und Aminopyridin 24 Stunden lang bei 50°C, wird auch der N,N-Chelat-Komplex $[\text{CpRu}(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-N,N})\text{RuCp}](\text{PF}_6)_2$ (**34b**) erhalten.

apy)(μ -S-t-Bu)RuCp]PF₆ (**34b**) in 94% Ausbeute als brauner Feststoff erhalten. Die Komplexe **33** und **34a,b** sind luftstabile Feststoffe, die nur in polaren Lösungsmitteln löslich sind.

Die Charakterisierung von **33** und **34a,b** wurde mittels ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie vorgenommen. Im Protonenspektrum von **33** erhält man aufgrund der C_s-Symmetrie nur ein Signal für die beiden Cp-Ringe bei 5.55 ppm, im ¹³C{¹H}-Spektrum liegt die Resonanz des Cp-Liganden bei 87.4 ppm. Das ³¹P-Signal der beiden chemisch äquivalenten Phosphoratome ist bei 44.7 ppm zu erkennen. Da nur ein Schwefelatom einen tert.-Butylsubstituenten trägt, sind die Methylenprotonen des dppm nicht äquivalent und ergeben daher im ¹H-Spektrum zwei Multipletts. Im Gegensatz dazu besitzt Verbindung **34a**, deren Cp-Resonanz bei 5.23 liegt, durch die beiden äquivalenten Thiolat-Liganden C_{2h}-Symmetrie, wodurch die Methylenbrücke von dppm als Triplet mit einer PH-Kopplungskonstanten von 11.3 Hz bei 3.22 ppm zu finden ist. Die Resonanzen für die beiden Cp-Ringe erscheinen jeweils als Singulett bei 5.23 ppm im ¹H- bzw. 95.1 ppm im ¹³C-Spektrum. Das ³¹P{¹H}-Signal von dppm findet man als Singulett bei 36.6 ppm. Die NMR-Daten des unsymmetrischen Aminopyridin-Chelatkomplexes **34b** sind in Tabelle 9 den charakteristischen Resonanzen der Pyridylthiolatkomplexe **31** und **32** gegenübergestellt. Man erkennt, dass die Pyridinsignale generell bei niedrigeren ppm-Werten liegen, aber eher mit denen des dinuklearen Ru(III)-Komplexes Übereinstimmungen zeigen. Im Protonenspektrum erscheint das breite Signal der koordinierten NH₂-Gruppe bei 7.91 □ 7.78 ppm. Zwischen 7.43 und 5.54 ppm liegen die Resonanzen der Pyridinprotonen, die durch ihre Aufspaltungsmuster in dieser Reihenfolge zugeordnet werden können: apy⁶, apy⁴, apy³ und apy⁵. Die Cp-Ringe liefern je zwei Signale bei 5.47 und 5.39 ppm im ¹H- bzw. bei 88.9 und 84.9 ppm im ¹³C-Spektrum.

Von **33** wurden auch geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten. Abbildung 17 zeigt die Festkörperstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und \angle winkel. In der dinuklearen Verbindung ist durch die drei Brückenliganden nur cis-Konfiguration der beiden RuCp-Fragmente möglich. Ebenfalls in cis-Position zueinander stehen die Sulfid- und die Thiolatbrücke. In trans-Stellung dazu besetzt der dppm-Brückenligand jeweils die verbleibende Koordinationsstelle an den beiden Ru(III)-zentren. Die Metall-Metallbindung Ru(1)-Ru(2) entspricht mit 2.790(1) Å einer Ru-Ru-Einfachbindung und liegt in derselben Größenordnung wie bei den dinuklearen Thiolat-Komplexen **29a** und **c**. Der Abstand des Metallzentrums zum Phosphoratom von dppm (Ru(1)-P(1)) beträgt 2.292(1) Å, die Ru-S-Bindungslängen zum Sulfid-Liganden sind mit 2.305(1) Å (Ru(1)-S(2)) und 2.322(1) Å (Ru(2)-S(2)) kürzer als die Bindungen zum tert.-Butylthiolat mit Ru(1)-S(1) 2.325(1) Å und Ru(2)-S(1) 2.331(1) Å.

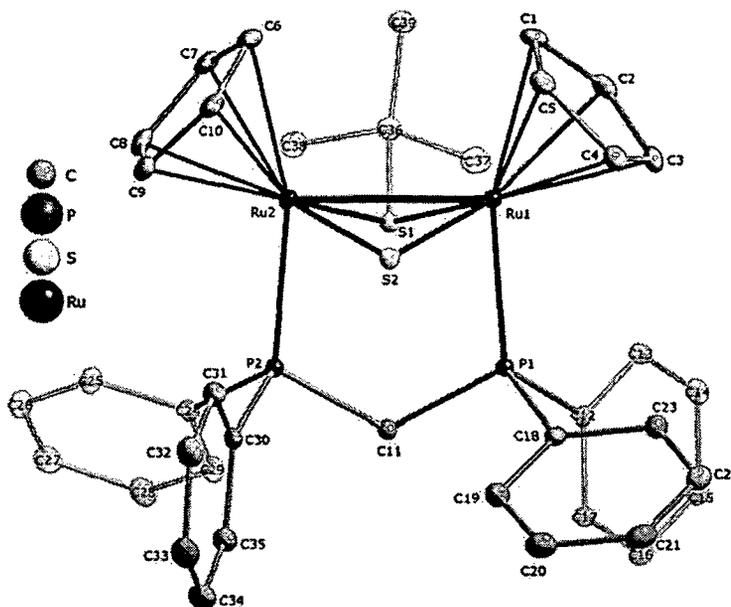


Abbildung 17

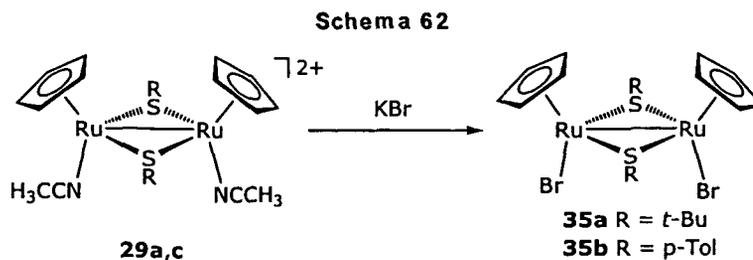
Festkörperstruktur von $[\text{CpRu}(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-S})(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})\text{RuCp}]\text{PF}_6 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ($33 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru(1)-C(1-5)_{av} 2.238(2), Ru(2)-C(6-10)_{av} 2.241(2), Ru(1)-Ru(2) 2.790(1), Ru(1)-P(1) 2.292(1), Ru(1)-S(1) 2.325(1), Ru(1)-S(2) 2.305(1), Ru(2)-P(2) 2.289(1), Ru(2)-S(1) 2.331(1), Ru(2)-S(2) 2.322(1), Ru(1)-S(1)-Ru(2) 73.6(1), Ru(1)-S(2)-Ru(2) 74.2(1).

2.5.3.2. Reaktion mit Kaliumbromid

Es konnte gezeigt werden, dass die Acetonitril-Liganden der dinuklearen Ru(III)/Ru(III)-Komplexe **29a-c** ebenfalls labil gebunden sind und unter moderaten Reaktionsbedingungen quantitativ gegen neutrale Bidentatliganden substituierbar sind. Die Reaktion mit anionischen Liganden wie Kaliumbromid sollte zu neutralen anstelle von dikationischen Komplexen führen.

Synthese und Charakterisierung

Eine Lösung der Ausgangsverbindungen **29a** und **c** und in Nitromethan wurde mit einem Überschuss Kaliumbromid (7.5 Äquivalente) 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, und das entstandene Kaliumhexafluorophosphat sowie das überschüssige Kaliumbromid abfiltriert.



Aus dem Filtrat konnten durch Etherdiffusion die neutralen Komplexe $\text{CpRuBr}(\mu\text{-S-t-Bu})_2\text{BrRuCp}$ (**35a**) und $\text{CpRuBr}(\mu\text{-S-p-Tolyl})_2\text{BrRuCp}$ (**35b**) in 59% und 73% Ausbeute als rotbraune kristalline Feststoffe gewonnen werden.

35a und **35b** wurden mit ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich wurde die Festkörperstruktur von **35a** mithilfe einer Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die NMR-Spektren der beiden Komplexe zeigen jeweils ein einziges Singulett für die beiden Cp-Ringe bei 5.48 (**35a**) und 5.03 ppm (**35b**) im ^1H - sowie bei 88.0 (**35a**) und 82.8 ppm (**35b**) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum, die verglichen mit den dikationischen Ausgangsverbindungen hochfeldverschoben sind. Die beiden äquivalenten $\mu\text{-SR}$ -Liganden liefern ebenfalls nur einen Satz von Signalen.

Wie bei den Ausgangsverbindungen erkennt man auch in der Festkörperstruktur von **35a**, die mit den charakteristischen Bindungslängen und \square winkeln in Abbildung 18 wiedergegeben ist, die cis-Konfiguration der Cyclopentadienylringe. Die Brückenliganden nehmen nicht nur eine gegenseitig syn-Orientierung ein, sondern sind im Gegensatz zu **29a** auch im Bezug auf die Cp-Ringe syn-orientiert. Die verbleibenden beiden Koordinationsstellen des dinuklearen Komplexes werden von zwei Br^- -Liganden eingenommen. Der Abstand der beiden Metallzentren beträgt 2.802(1) Å und steht somit in guter Übereinstimmung mit den üblichen Ru-Ru-Einfachbindungslängen.¹²⁴

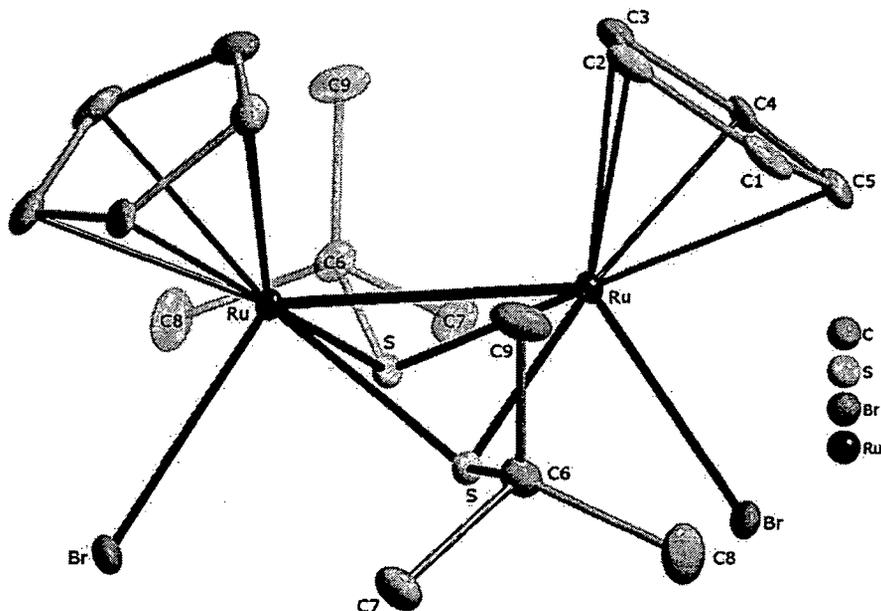
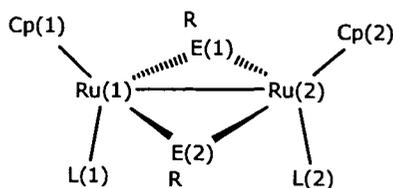


Abbildung 18

Festkörperstruktur von $[\text{CpRuBr}(\mu\text{-S-t-Bu})_2\text{BrRuCp}] \cdot \text{solv}$ (**35a**·solv) mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- und Lösungsmittel wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und \square winkel [$^\circ$] sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10



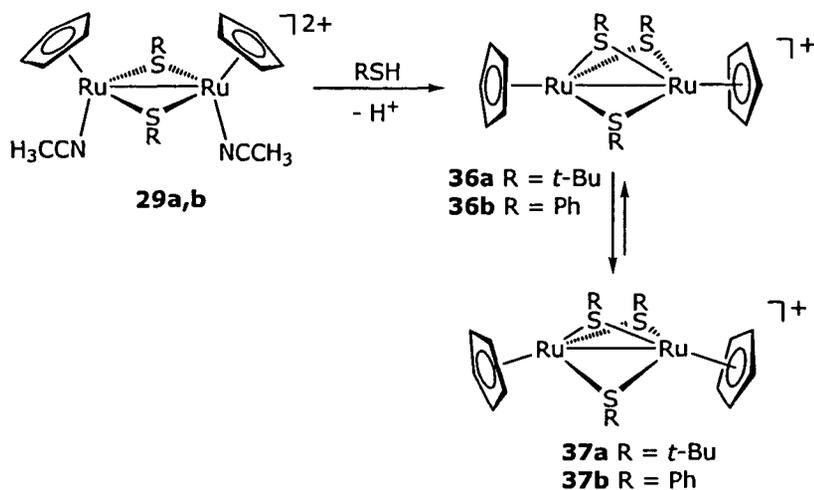
	29a E = S, R = <i>t</i> -Bu L = CH ₃ CN	29b·solv E = S, R = Ph L = CH ₃ CN	30·solv E = Se, R = Ph L = CH ₃ CN	36a·solv E = S, R = <i>t</i> -Bu L = Br
Ru(1)-Ru(2)	2.781(1)	2.753(1)	2.819(1)	2.802(1)
Ru(1)-Cp(1)	2.198(5)	2.203(3)	2.190(4)	2.224(5)
Ru(2)-Cp(2)	2.198(5)	2.210(3)	2.203(4)	2.224(5)
Ru(1)-E(1)	2.317(1)	2.309(1)	2.419(1)	2.306(1)
Ru(1)-E(2)	2.305(1)	2.312(1)	2.421(1)	2.312(1)
Ru(2)-E(1)	2.317(1)	2.311(1)	2.424(1)	2.306(1)
Ru(2)-E(2)	2.305(1)	2.308(1)	2.421(1)	2.312(1)
Ru(1)-L(1)	2.062(4)	2.049(2)	2.039(3)	2.559(1)
Ru(2)-L(2)	2.062(4)	2.045(2)	2.037(3)	2.559(1)
Ru(1)-E(1)-Ru(2)	73.8(1)	73.2(1)	71.2(1)	74.7(1)
Ru(1)-E(2)-Ru(2)	74.2(1)	73.1(1)	71.2(1)	74.7(1)
E(1)-Ru(1)-E(2)	105.3(1)	106.5(1)	108.6(1)	79.1(4)
E(1)-Ru(2)-E(2)	105.3(1)	106.5(1)	108.4(1)	79.1(4)

2.5.3.3. Reaktion mit Thiolen

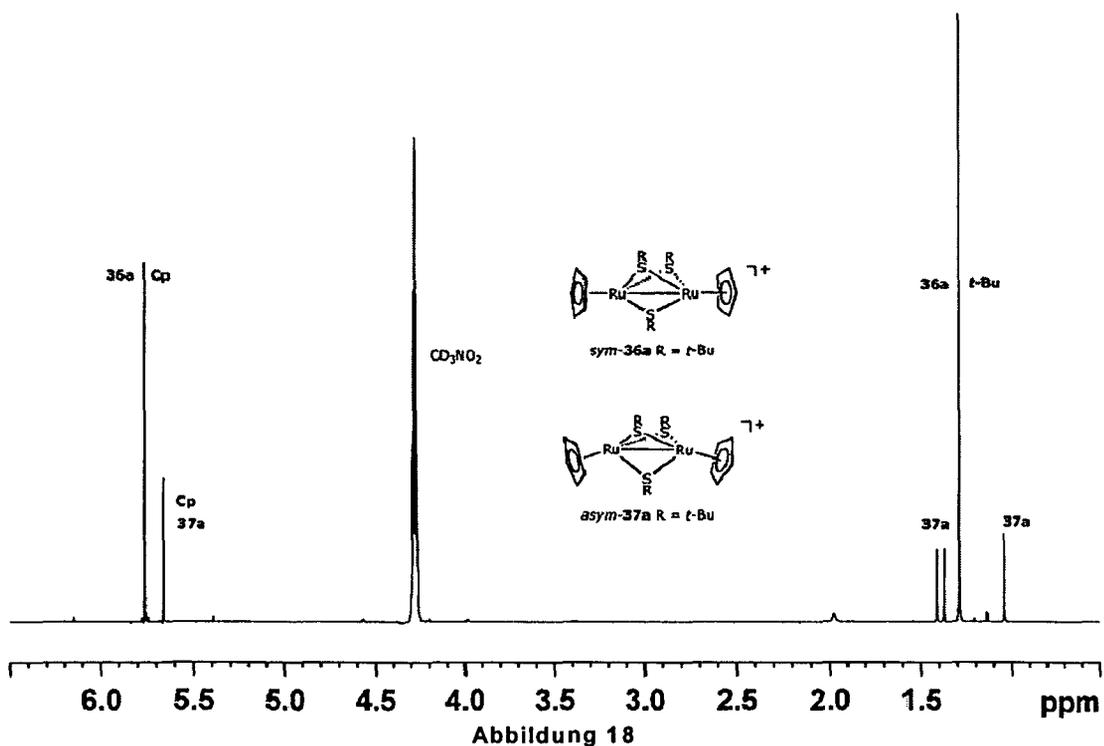
Synthese und Charakterisierung

Die Reaktion von von **29a** mit 1.2 Äquivalenten tert.-Butylmercaptan in Nitromethan bei 50°C ergab nach 24 Stunden den dinuklearen, kationischen Komplex [CpRu(μ -S-*t*-Bu)₃RuCp]PF₆. Das symmetrische Isomer sym-[CpRu(μ -S-*t*-Bu)₃RuCp]PF₆ (**36a**) konnte aus der Reaktionslösung durch Etherdiffusion in 71% Ausbeute in Form von rotbraunen Kristallen gewonnen werden. Unter denselben Reaktionsbedingungen entstand aus **29b** und Thiophenol eine Isomerenmischung aus sym und asym-[CpRu(μ -SPh)₃RuCp]PF₆ (**36b**, **37b**) im Verhältnis 7:3 in 90% Ausbeute. Eine Trennung der Isomere durch Kristallisation war jedoch nicht möglich.

Schema 63



Mit den von **36a** erhaltenen Kristallen wurde eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt. Die Kristalle des symmetrischen Isomers **36a** wurden auch in Nitromethan- d_3 gelöst, um NMR-Spektren der Verbindung aufzunehmen. Zunächst war im Protonenspektrum jeweils nur ein Satz von Cp- und tert.-Butyl-Signalen zu erkennen bei 5.76 und 1.29 ppm, wodurch die hochsymmetrische Struktur des Dimers betätigt wurde.



^1H -NMR-Spektrum der Kristalle von **36a** in CD_3NO_2 . Nach fünf Stunden hat sich das symmetrische Isomer teilweise in **37a** umgelagert.

Dieselbe Probe zeigte jedoch bei einer weiteren Messung nach einigen Stunden zusätzlich zu den bekannten Signalen drei einzelne Singulets bei 1.41, 1.37 und 1.04 ppm, für die tert.-Butyl-Substituenten der μ -Thiolat-Liganden, denen ein einziges Singulett für die beiden Cp-Ringe bei 5.66 ppm zuzuordnen ist. Dieses in Abbildung 20 wiedergegebene Protonenspektrum deutet auf eine in Lösung stattfindende Isomerisierung hin, bei der sich **36a** langsam in das unsymmetrische Dimer $\text{asym-}[\text{CpRu}(\mu\text{-S-t-Bu})_3\text{RuCp}]\text{PF}_6$ (**37a**) umlagert.

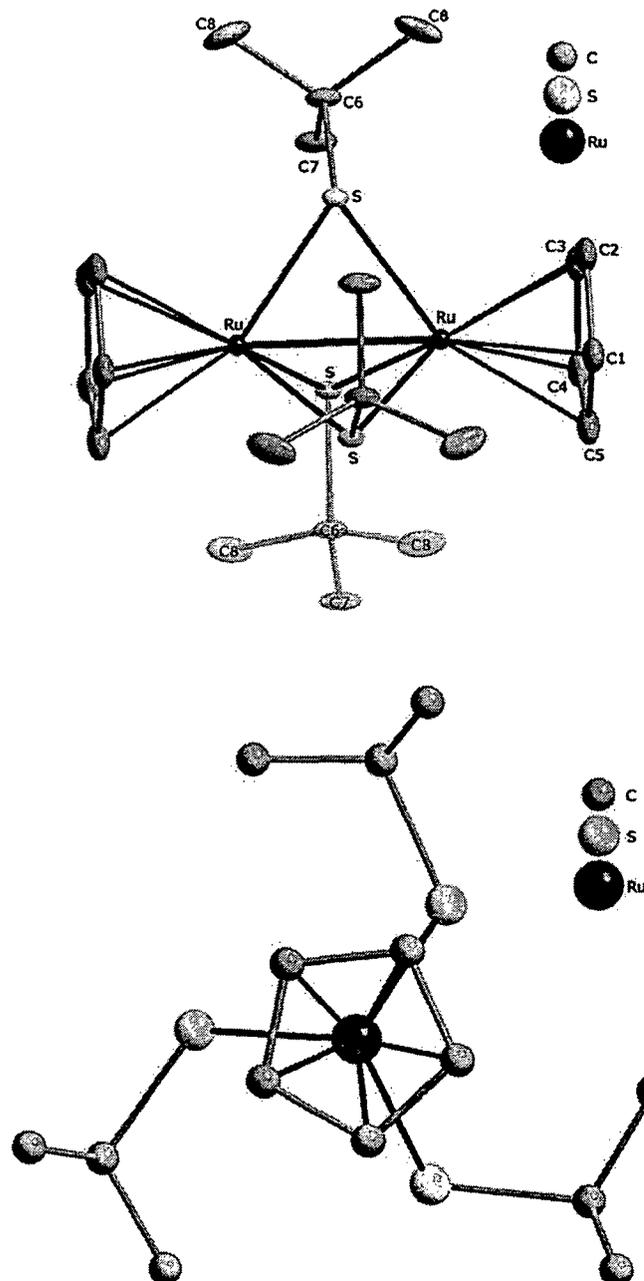


Abbildung 19

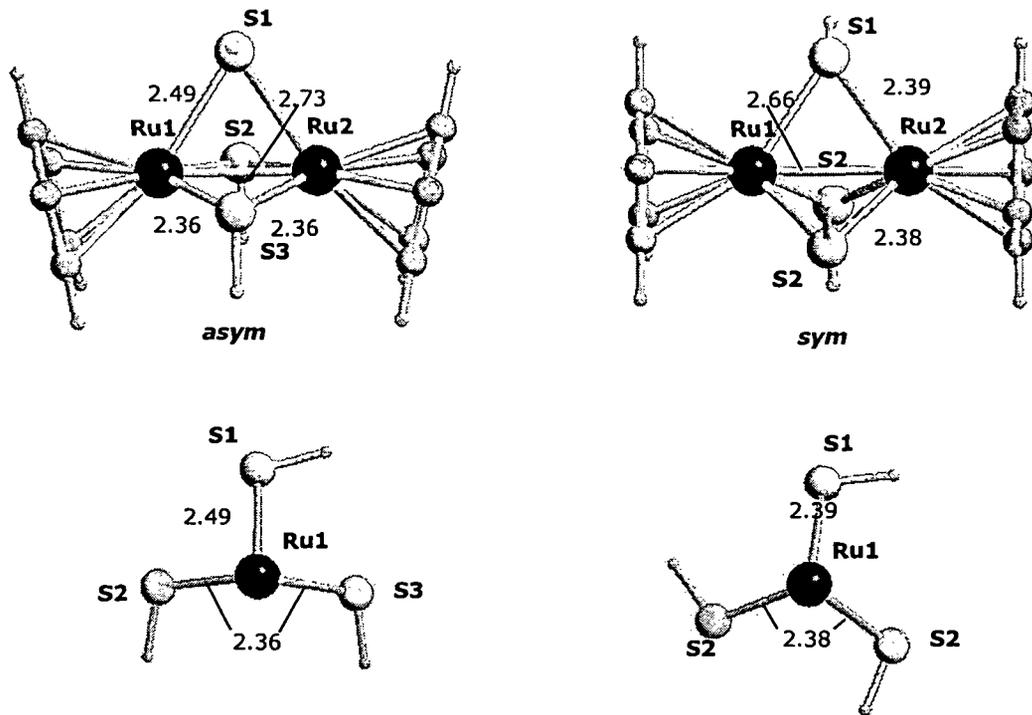
Festkörperstruktur von $\text{sym-}[\text{CpRu}(\mu\text{-S-t-Bu})_3\text{RuCp}]\text{PF}_6$ (**36a**) mit 20% Schwingungsellipsen. PF_6^- und Lösungsmittel wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und \square Winkel [°]: $\text{Ru-C}(1-5)_m = 2.231(3)$, $\text{Ru-Ru} = 2.638(1)$, $\text{Ru-S} = 2.331(1)$, $\text{Ru-S-Ru} = 68.9(1)$. Die nummerierten Atome sind Symmetrieäquivalente der unbeschrifteten.

Das Verhältnis der beiden Isomere im Gleichgewicht konnte allerdings nicht bestimmt werden, da **36a** aus der Mischung auskristallisierte. Von den Verbindungen **36b** und **37a,b** wurden keine Kristalle von geeigneter Reflexqualität erhalten. Die in Abbildung 21 gemeinsam mit ausgewählten Bindungslängen und \square winkeln dargestellte Molekülstruktur von **36a** bestätigt die dinukleare Natur. Die Verbindung kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$. Das Molekül selbst besitzt eine C_{3h} Symmetrie, die [RuCp]-Einheiten zeigen jedoch C_5 -Symmetrie. Die daraus resultierende Fehlordnung der Cyclopentadienylringe konnte durch die Einführung idealisierter Fünferinge für jede der drei symmetrieäquivalenten Orientierungen, von denen allerdings nur eine in Abbildung 21 wiedergegeben ist, zufriedenstellend modelliert werden. Die Ru-Ru-Einfachbindung mit einer Länge von 2.638(1) Å ist erwartungsgemäß kürzer als in den zuvor beschriebenen zweifach thiolat-gebrückten Komplexen, liegt aber in derselben Größenordnung wie bei dem verwandten RuCp⁺-Dimer $\text{sym-}[\text{Cp}^+\text{Ru}(\mu\text{-SPh})_3\text{RuCp}^+]^+$ (2.630(1) Å).⁴⁷

DFT-Rechnungen

Da Strukturdaten der Verbindungen **36b** und **37a,b** experimentell nicht zugänglich waren, wurden mit der Modellverbindung $[\text{CpRu}(\mu\text{-SH})_3\text{RuCp}]^+$ DFT/B3LYP-Berechnungen durchgeführt, um Aussagen über die Geometrie des unsymmetrischen Isomers treffen zu können. Beim Vergleich der in Schema 64 dargestellten optimierten Geometrien der Isomere zeigte sich, dass die Energie des symmetrischen Dimers um 1.4 kcal/mol über der von $\text{asym-}[\text{CpRu}(\mu\text{-SH})_3\text{RuCp}]^+$ liegt. In dieser Verbindung stehen die Cp-Ringe nicht mehr parallel zueinander. Zudem unterscheiden sich die Thiolat-Liganden durch ihren Abstand vom Rutheniumzentrum: Bei zwei S-Brücken beträgt der Abstand des Schwefelatoms vom Metall 2.35 Å, bei der dritten ist die Ru-S-Bindung mit 2.49 Å deutlich länger. Die Einfachbindung zwischen den Rutheniumatomen ist mit 2.73 Å ebenfalls länger als im symmetrischen Isomer (2.66 Å). Diese Ergebnisse erklären die beobachtete langsame Isomerisierung zum stabileren, asymmetrischen Isomer und stehen in völliger Übereinstimmung zu den NMR-Daten. Die Richtigkeit der berechneten Strukturen wurde durch den Vergleich der Geometrien der Modellverbindung $\text{sym-}[\text{CpRu}(\mu\text{-SH})_3\text{RuCp}]$ mit der Kristallstruktur von **36a** überprüft. Trotz der fehlenden Substituenten in der Modellverbindung sind die Strukturen annähernd deckungsgleich.

Schema 64

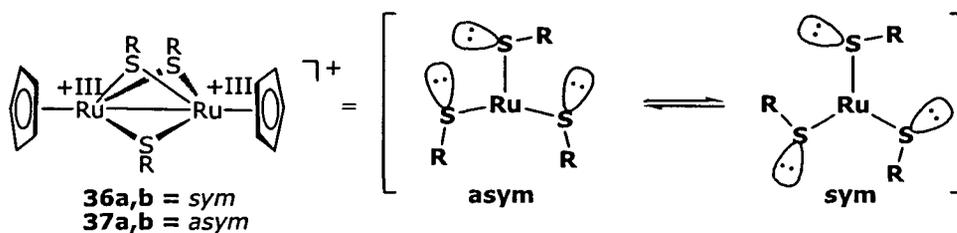


Optimierte Geometrien der Modellverbindungen $\text{asym-}[\text{CpRu}(\mu\text{-SH})_3\text{RuCp}]^+$ und $\text{sym-}[\text{CpRu}(\mu\text{-SH})_3\text{RuCp}]^+$ mit charakteristischen Bindungslängen in Å. Die unteren Darstellungen zeigen Ansichten entlang der Ru-Ru-Vektoren (berechnet mit dem B3LYP Funktional, Basissätze: Ru sdd; C, H, S 6-31g**).

$\text{asym-}[\text{CpRu}(\mu\text{-S-t-Bu})_3\text{RuCp}]\text{PF}_6$ als Ligand

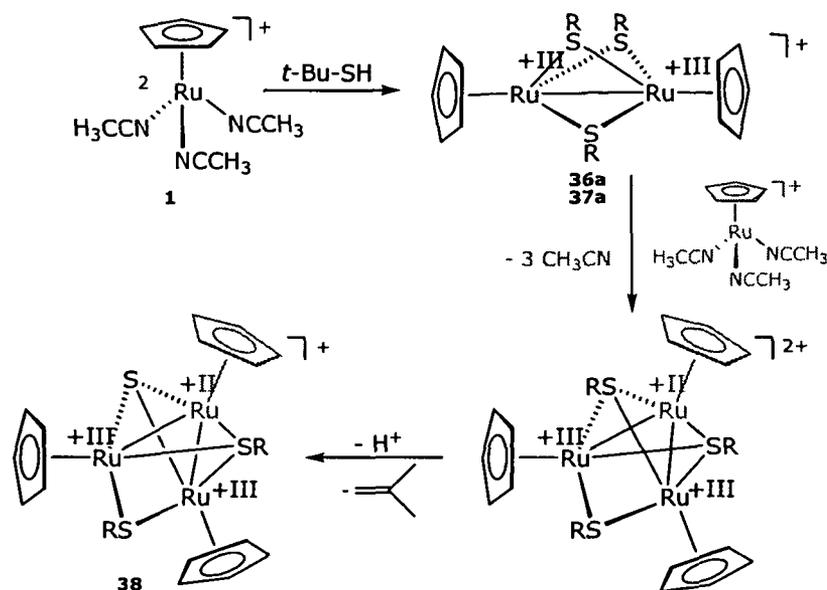
Thiolat-Liganden verfügen im Gegensatz zu Gruppe 15-Liganden über ein zusätzliches freies Elektronenpaar. Dadurch wird, auch wenn die Schwefelatome schon an ein oder mehrere Metallzentren koordinieren, die Bindung eines weiteren Zentralatoms ermöglicht, sofern keine sterischen Hinderungsgründe vorliegen. Bei den Verbindungen **36a,b** und **37a,b** gibt es, wie Schema 65 zeigt, zwei verschiedene Orientierungsmöglichkeiten für die freien Elektronenpaare der Thiolate. Bei den symmetrischen Isomeren **36a,b** stehen die Elektronenpaare wie bei einem Windrad alle in dieselbe Richtung. Durch die Substituenten am benachbarten Brückenliganden ist die Koordination des brückenden Thiolats an ein weiteres Metallzentrum räumlich nicht möglich.

Schema 65



Bei den unsymmetrischen Isomeren **37a,b** stehen die Alkylreste zweier Liganden in anti-Stellung, wodurch die freien Elektronenpaare der beiden Schwefelatome zueinander orientiert sind. Dadurch sollten die asymmetrischen Komplexe **37a,b** in der Lage sein, als Chelatliganden an Übergangsmetallverbindungen zu binden, die zwei freie Koordinationsstellen zur Verfügung stellen.

Schema 66



Ein derartiges Reaktionsprodukt konnte als Nebenprodukt bei der Umsetzung von **1** mit tert.-Butylmercaptan in Nitromethan isoliert werden. Dabei entstand zunächst das dreifach thiolat-gebrückte Dimer [CpRu(μ -S-t-Bu)₃RuCp]PF₆ als Isomerenmischung aus **36a** und **37a**. Das asymmetrische der beiden Isomere kann nun mit dem noch vorhandenen Edukt, wie in Schema 65 dargestellt, zunächst zum trinuklearen Cluster mit drei tert.-Butyl-Thiolatbrücken reagieren. In weiterer Folge entsteht unter Abspaltung eines tert.-Butyl-Substituenten das isolierte Nebenprodukt **38**. Die dikationische Verbindung konnte allerdings nur durch Ko-Kristallisation mit [RuCp(Benzol)]PF₆ in Form brauner Mischkristalle erhalten werden. Dieser stabile und unter den Reaktionsbedingungen praktisch inerte Sandwich-Komplex ist die Vorstufe von **1** und ist bei unvollständiger Photolyse als nicht abtrennbare Verunreinigung im Ausgangsmaterial enthalten. Das Experiment wurde mehrfach unter denselben Reaktionsbedingungen mit reinem Edukt wiederholt, wobei in keinem Fall Kristalle von **38** entstanden. Auch bei der Umsetzung der Isomerenmischung aus **36a** und **37a** mit tert.-Butylmercaptan konnte das erwünschte Produkt nicht isoliert werden.

Die Mischkristalle aus **38** und [RuCp(Benzol)]PF₆ waren für die Durchführung einer Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet. Die Festkörperstruktur des Clusters ist mit ausgewählten Bindungsabständen und Winkeln in Abb. 22 wiedergegeben. Der trinukleare Komplex enthält drei RuCp-Fragmente, die als Eckpunkte eines annähernd gleichseitigen Dreiecks, an dessen Spitze Ru(3) sitzt, den Kern des Clusters bilden. Der intramolekulare Abstand zu Ru(3) und Ru(1) beträgt 2.793(1), der zu Ru(2) 2.815(1). Der Abstand zwischen

den Ru(III)/Ru(III)-Zentren, die ursprünglich aus dem dinuklearen Komplex stammen ist mit 3.243(5) Å wesentlich länger als im Edukt. Die Schwefelatome S(2) und S(3) fungieren als μ^3 -S-Liganden und verbrücken die drei Metallzentren miteinander. Da S(3) nach Elimination des Alkylrestes ein μ^3 -Sulfid-Ligand ist, sind die Bindungsabstände zu den drei Rutheniumatomen geringfügig länger als die S(2)-Metallbindungen des μ^3 -Thiolatliganden.

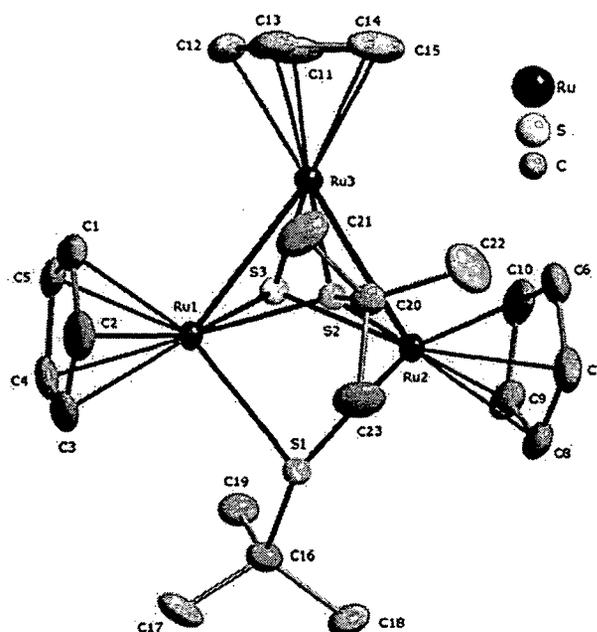


Abbildung 20

Festkörperstruktur von **38** mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- und $[\text{RuCpBenzol}]\text{PF}_6$ wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und \angle winkel [°]: Ru(1)-Ru(3) 2.793(1), Ru(2)-Ru(3) 2.815(1), Ru(1)-Ru(3)-Ru(2) 70.667(18), Ru(2)-S(2)-Ru(1) 89.51(5), Ru(3)-S(3)-Ru(1) 75.68(5), Ru(3)-S(3)-Ru(2) 76.22(5), Ru(1)-S(3)-Ru(2) 88.15(5).

2.5.4. Zusammenfassung

Durch oxidative Addition von Dialkyldisulfiden und -diseleniden an $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ werden erstmals dinukleare Ru(III)/Ru(III)-Komplexe vom Typ $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-SR})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{RuCp}]^{2+}$ in quantitativen Ausbeuten zugänglich gemacht. Bei der Reaktion mit Di-(2-pyridyl)-disulfid kann man durch Modifikation der Reaktionsbedingungen gezielt entweder das Pyridin-substituierte Ru(III)/Ru(III)-Dimer oder den monomeren Ru(IV)-Komplex $[\text{CpRu}(\kappa^2\text{N,S-pyS})_2]\text{PF}_6$ herstellen. Am Beispiel von 2-Aminopyridin, Bis(diphenylphosphino)methan und Kaliumbromid kann gezeigt werden, dass $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-SR})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{RuCp}]^{2+}$ schon bei moderaten Bedingungen mit Mono- und Bidentat-Liganden unter Substitution der labil gebundenen Acetonitril-Liganden reagieren. Die Umsetzung mit Thiolen führt zu dreifach thiolat-gebrückten, kationischen Dimeren, die im Fall des unsymmetrischen Isomers selbst als Ligand fungieren und auf diese Weise Cluster bilden können. Die Verbindungen wurden mittels Kernresonanzspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Thiolat-Komplexe sind vielversprechende Ausgangsverbindungen für eine Reihe von stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen und

sollen künftig auf ihre Eignung als Bausteine für neue gemischte Ruthenium-Übergangsmetall-Cluster untersucht werden.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

Alle Experimente wurden unter Inertgas (Argon) mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Verwendete Reagenzien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet.¹²⁸ Grundchemikalien und Reagenzien wurden bei Aldrich gekauft und vor der Verwendung nicht weiter gereinigt. Deuterierte Lösungsmittel wurden bei Eurisotop gekauft, entgast und über 4Å Molekularsieben aufbewahrt. [RuCp(CH₃CN)₃]PF₆ (**1**),¹ [RuCp(CH₃CN)₂PPh₃]PF₆ (**2a**), [RuCp(CH₃CN)₂PMe₃]PF₆ (**2b**), [RuCp(CH₃CN)₂PCy₃]PF₆ (**2d**),⁴⁷ [RuCp(CH₃CN)₂SbPh₃]PF₆ (**3a**), [RuCp(CH₃CN)₂SbⁿBu₃]PF₆ (**3b**),¹² Fe(CO)₄Br₂,¹²⁹ 1,8-Diphenyl-1,7-octadiin,¹³⁰ 2,7-Nonadiin und 2,8-Decadiin¹³¹ wurden nach literaturbekannten Arbeitsvorschriften synthetisiert.

¹H, ¹³C{¹H} und ³¹P{¹H} NMR Spektren wurden an einem Bruker AVANCE-250 NMR-Spektrometer aufgenommen, dessen Resonanzfrequenzen bei 250.13 (¹H), 62.86 (¹³C) und 101.26 MHz (³¹P) liegen, und wurden gegen SiMe₄ bzw. H₃PO₄ (85%) referenziert. Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Wien erstellt. IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 16PC IR-Spektrometer aufgenommen.

3.2. DFT-Rechnungen

Alle DFT Berechnungen wurden unter Verwendung des Gaussian 98 Software-Pakets auf einer Silicon Graphics Origin 2000 der TU Wien durchgeführt.¹³² Die Geometrien und Energien der modellierten Grund- und Übergangszustände wurden mit dem B3LYP-Funktional¹³³ optimiert. Zur Beschreibung der Elektronen der Ruthenium- und Antimonatome wurde der Stuttgart/Dresden (SDD) Basissatz verwendet.¹³⁴ Für alle anderen Atome wurde der 6-31g** Basissatz verwendet.¹³⁵ Zur Charakterisierung der Strukturen wurden Frequenzanalysen

¹²⁸ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon, New York, 1988.

¹²⁹ Hieber, W.; Lagally, H. Z. anorg. allg. Chem., 1940, 245, 295.

¹³⁰ Pearson, A. J.; Shively, R. J.; Dubbert, R. A. *Organometallics*. 1992, 11, 4096.

¹³¹ Anderson, B. A.; Bao, J.; Brandvold, T. A.; Challener, C. A.; Wulff, W. D.; Xu, Y. *Rheingold, A., L. J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 10671

¹³² 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.; 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. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98, revision A.7*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.

¹³³ a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648. Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett* 1989, 157, 200. b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.

¹³⁴ 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.

¹³⁵ 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. J. H. *J. Chem. Phys.* 1970, 52,

durchgeführt, die eine imaginäre Frequenz enthalten im Fall von Transition States und keine bei den Minima. Bei jedem Übergangszustand wurde überprüft, ob es sich um ein lokales Maximum handelt, Minima und Maxima wurden in Reaktionsenergieprofilen dargestellt. Alle Geometrien wurden ohne Randbedingungen optimiert (C_1 -Symmetrie) und die Energien wurden Nullpunkts-korrigiert. Beim Vergleich der relativen Energien wurde die Gesamtzahl der beteiligten Moleküle berücksichtigt. Theoretisch berechnete NMR-Verschiebungen wurden mit der im Gaussian98-Programmpaket implementierten gauge-independent atom orbitals Methode (GIAO-Methode) ermittelt.

3.3. Einkristallstrukturanalysen

Kristallographische Daten und experimentelle Details sind im Anhang gelistet. Alle im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Kristalle wurden zuerst lichtmikroskopisch und des weiteren mittels Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht. Neben einer idiomorphen Ausbildung (Vermeidung verwachsener Kristalle) wurde besonders auf eine geeignete Größe der Kristalle wertgelegt, um Unterschiede in der Absorption einzelner Reflexe zu begrenzen. Die Phasen wurden zum einen eindeutig identifiziert und es konnte die Reflexqualität einzelner Kristalle zwecks späterer Auswahl für die Datensammlung der Beugungsintensitäten ermittelt werden. Diese ersten Testmessungen an einem automatischen Röntgendreikreisdiffraktometer erfolgten stets nur mit kurzer Messzeit in einem kleinen Ausschnitt des reziproken Raumes. Zur Erhaltung von statistisch ausreichend belegten Messwerten für eine Kristallstrukturuntersuchung wurden daraufhin Einkristalle mit gutem Reflexionsverhalten einer Datensammlung mit deutlich längerer Messzeit unterzogen. Die Röntgendaten wurden auf einem Bruker Smart CCD Flächendetektorsystem unter Verwendung von mittels Graphit monochromatisierter Mo- K_{α} Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Es wurden ω -Scans mit einem Rotationswinkel von 0.3° durchgeführt, die den reziproken Raum vollständig abdeckten. Die erhaltenen Daten wurden im Bezug auf Absorptions- (multi scan) und $\lambda/2$ -Effekte korrigiert. Die Strukturen wurden mittels der Direkten Methoden unter Zuhilfenahme des Programmpakets SHELXS97¹³⁶ durchgeführt. Die Verfeinerung des aufgestellten Strukturmodells nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F^2 wurde mit dem Programm SHELXL97¹² vorgenommen. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden unter Einbeziehung anisotroper Dislokalisationsparameter verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach einer idealisierten Geometrie hinzugefügt. In einigen Fällen wurde eine Lösungsmittelkorrektur mittels des Programmpakets PLATON¹³⁷ gerechnet.

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.

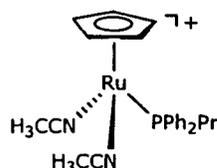
¹³⁶ Sheldrick, G. M. SHELX97: Program System for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, 1997.

¹³⁷ Spek, A. L. PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool; University of Utrecht: Utrecht, The Netherlands, 2003.

3.4. Synthese der Komplexe

3.4.1. Ausgangsverbindungen

$\text{RuCp}(\text{PPh}_2\text{Pr}^n)(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PF}_6$ (**2c**)



Eine Lösung von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (**1**) (247 mg, 0.568 mmol) und PPh_2Pr^n (130 mg, 0.568 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein gelbes Pulver, das mit Et_2O (3 x 5 mL) gewaschen wurde. Der so erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 338 mg (95.7%); $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (MW: 621.508); 46.38% C, 4.54% H, 4.51% N.

^1H NMR (δ , CD_2Cl_2 , 20°C): 7.58 \square 7.31 (m, 10H, Ph), 4.46 (s, 5H, Cp), 2.56 \square 2.36 (m, 2H, CH_2), .2.22 (d, $^5J_{\text{HP}} = 1.1$ Hz, 6H, CH_3CN), 1.50 - 1.29 (m, 2H, CH_2), 1.02 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3).

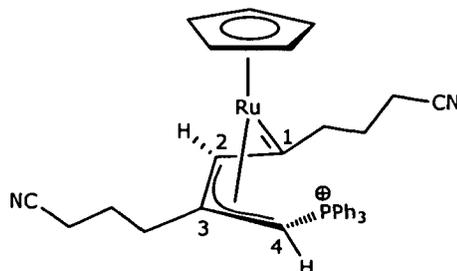
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CD_2Cl_2 , 20°C): 40.6 (PPh_2Pr^n), -144.4 ($J_{\text{PF}} = 724.3$ Hz, PF_6^-).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CD_2Cl_2 , 20°C): 134.4 (d, $J_{\text{PC}} = 41.1$ Hz, 2C, Ph^1), 132.3 (d, $J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, 4C, $\text{Ph}^{2,6}$), 130.0 (d, $J_{\text{PC}} = 2.02$ Hz, 2C, Ph^4), 128.5 (d, $J_{\text{PC}} = 9.4$ Hz, 4C, $\text{Ph}^{3,5}$), 127.2 (2C, CH_3CN), 76.1 (5C, Cp), 32.3 (d, $J_{\text{PC}} = 25.6$ Hz, 1C, P- CH_2), 18.0 (1C, CH_3) 15.6 (d, $J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz, 1C, CH_2), 3.65 (2C, CH_3CN).

^1H NMR: evab1 44; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: evab1 45; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: evab1 46.

3.4.2. Allylcarbene

$[\text{CpRu}=\text{C}((\text{CH}_2)_3\text{CN})-(\eta^3-\text{C}((\text{CH}_2)_3\text{CN})\text{CCH}(\text{PPh}_3))]\text{PF}_6$ (**4a**)



$[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ (**2a**) (100 mg, 0.153 mmol) und 2.2 äq 5-Hexinsäurenitril (35.2 μL , 0.336 mmol) wurden in 5mL CH_2Cl_2 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelrote

Lösung wurde zur Hälfte eingengt, und das Produkt mit Et₂O gefällt, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 101 mg (86.9%) rotbrauner Feststoff; C₃₅H₃₄N₂F₆P₂Ru (MW: 759.676); 55.34% C, 4.51% H, 3.69% N.

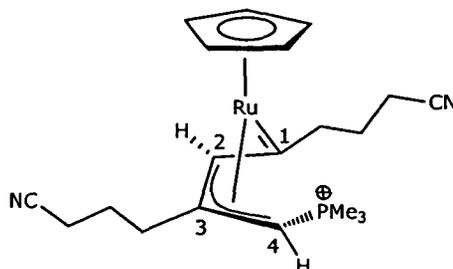
¹H NMR (δ, CD₃NO₂, 20°C): 7.96 □ 7.21 (m, 15H, Ph), 5.64 (d, J_{PH} = 9.8 Hz, 1H, H⁴), 5.09 (s, 5H, Cp), 4.50 (s, 1H, H²), 3.02 □ 0.72 (m, 12H, CH₂).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₃NO₂, 20°C): 30.7 (PPh₃), -148.2 (J_{PF} = 708.4 Hz, PF₆⁻).

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₃NO₂, 20°C): 266.5 (d, J_{PC} = 6.9 Hz, 1C, C¹), 134.4 (d, J_{PC} = 9 Hz, 6C, Ph^{2,6}), 134.2 (d, J_{PC} = 3.5 Hz, 3C, Ph⁴), 129.3 (d, J_{PC} = 12.1 Hz, 6C, Ph^{3,5}), 122.1 (2C, CN), 120.4 (d, J_{PC} = 42.2 Hz, 3C, Ph¹), 103.6 (d, J_{PC} = 5.2 Hz, 1C, C³), 84.2 (5C, Cp), 77.4 (1C, C²), 41.4; 37.6 (2C, CH₂), 37.5 (d, J_{PC} = 4.3 Hz, 1C, CH₂), 32.3 (d, J_{PC} = 68.1 Hz, 1C, C⁴), 26.2; 25.6, 16.1 (3C, CH₂).

¹H NMR: ebec 954; ³¹P{¹H} NMR: ebec 955; ¹³C{¹H} NMR: ebec 956; DEPT135: ebec 957; HSQC: ebec 958.

[CpRu=C((CH₂)₃CN)-(η³-C((CH₂)₃CN)CCH(PMe₃))]PF₆ (**4b**)



[RuCp(CH₃CN)₂PMe₃]PF₆ (**2b**) (100 mg, 0.213 mmol) und 2.2 äq 5-Hexinsäurenitril (49.1 µL, 0.469 mmol) wurden in 5mL CH₂Cl₂ eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefrote Lösung wurde zur Hälfte eingengt, und das Produkt mit Et₂O gefällt, gewaschen und getrocknet.

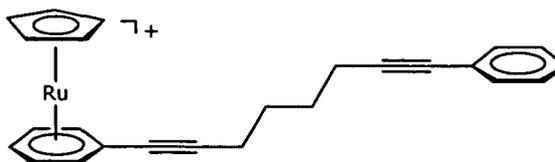
Ausbeute: 111 mg (90.8%) dunkelroter Feststoff; C₂₀H₂₈N₂F₆P₂Ru (MW: 573.463); 41.89% C, 4.92% H.

¹H NMR (δ, CD₃NO₂, 20°C): 5.30 (s, 1H, H²), 5.22 (s, 5H, Cp), 4.83 (d, J_{PH} = 9.8 Hz, 1H, H⁴), 2.68 □ 1.46 (m, 12H, CH₂), 1.30 (d, J_{HP} = 13.4 Hz, 9H, PMe₃).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₃NO₂, 20°C): 31.4 (PMe₃), -144.7 (J_{PF} = 707.3 Hz, PF₆⁻).

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₃NO₂, 20°C): 263.7 (d, J_{PC} = 6.9 Hz, 1C, C¹), 120.2 (2C, CN), 106.4 (d, J_{PC} = 4.3 Hz, 1C, C³), 83.8 (5C, Cp), 79.4 (1C, C²), 42.4; 37.7; 37.6 (3C, CH₂), 33.6 (d, J_{PC} = 74.1 Hz, 1C, C⁴), 26.8; 25.7 (2C, CH₂), 16.1 (d, J_{PC} = 6.0 Hz, 1C, CH₂), 11.0 (d, J_{PC} = 58.6 Hz, 3C, PCH₃).

¹H NMR: ebec 942; ³¹P{¹H} NMR: ebec 943; ¹³C{¹H} NMR: ebec 944; DEPT135: ebec 945; HSQC: ebec 946.

3.4.3. Reaktion der kationischen RuCp-Komplexe mit Diinen[CpRu(η^6 -PhCC(CH₂)₄CC-Ph)]PF₆ (**7**)

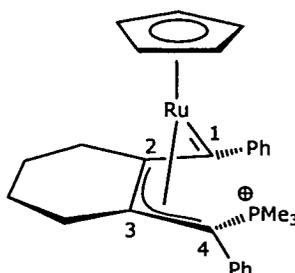
[RuCp(CH₃CN)₃]PF₆ (**1**) (110 mg, 0.320 mmol) und 1.2 äq 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin (80 mg, 0.384 mmol) wurden in 5 mL CH₂Cl₂ 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung anfänglich leicht erwärmte. Anschließend wurde die graugrüne Lösung eingengt, und das Produkt mit Et₂O gefällt, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 162 mg (88.8%) grüner Feststoff; C₂₅H₂₃F₆P (MW: 569.49); 52.73% C, 4.07% H.

¹H NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 7.73 □ 7.10 (m, 5H, Ph), 7.05 □ 6.75 (m, 5H, η^6 -Ph), 5.44 (s, 5H, Cp), 2.60 □ 1.53 (m, 4H, CH₂), 1.29 □ 1.16 (m, 2H, CH₂), 0.48 □ 0.34 (m, 2H, CH₂).

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 133.0 (1C, η^6 -Ph¹), 132.4 (1C, Ph¹), 132.1 □ 129.4 (5C, η^6 -Ph), 129.0 □ 127.7 (5C, Ph), 109.1 □ 100.5 (4C, CC), 82.1 (5C, Cp), 29.0; 28.9; 28.8; 21.8 (4C, CH₂).

¹H NMR: ebec 728; ¹³C{¹H} NMR: ebec 735; HSQC: ebec 736; DEPT135: ebec 737; HMBC: ebec 738.

[CpRu(=CPhC(CH₂)₄)-(η^3 -CCPh(PMe₃))]PF₆ (**8**)

[RuCp(CH₃CN)₂PMe₃]PF₆ (**2b**) (100 mg, 0.213 mmol) und 1.1 äq 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin (60 mg, 0.234 mmol) wurden in 5 mL CH₂Cl₂ 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefblaue Lösung wurde zur Hälfte eingengt, und das Produkt mit Et₂O gefällt, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 122 mg (89.7%) blauer Feststoff; C₂₈H₃₂F₆P₂Ru (MW: 645.57); 52.09% C, 5.00% H.

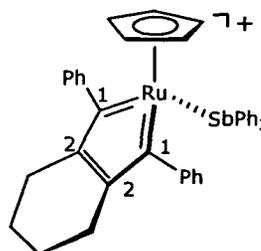
¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 8.28 (dd, J_{HH} = 8.3 Hz, J_{HP} = 1.2 Hz, 2H, Ph^{2,6}), 7.94 □ 7.85 (m, 2H, Ph^{3,5}), 7.81 □ 7.73 (m, 1H, Ph⁴), 7.63 □ 7.26 (m, 5H, Ph), 5.39 (s, 5H, Cp), 3.50 □ 3.20 (m, 2H, CH₂), 2.56 □ 1.51 (m, 6H, CH₂), 1.10 (d, J_{HP} = 12.5 Hz, 9H, PMe₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 33.8 (PMe₃), -144.2 ($J_{\text{PF}} = 725.7$ Hz, PF₆⁻).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 245.2 (d, $J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, 1C, C¹), 140.7 (1C, Ph¹), 140.4 (d, $J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz, 1C, Ph¹), 134.3 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, 2C, Ph^{2,6}), 131.3 □ 128.4 (5C, Ph), 128.0 (d, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, 2C, Ph^{3,5}), 127.9 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, 1C, Ph⁴), 110.0 (1C, C³), 85.2 (5C, Cp), 80.3 (1C, C²), 55.2 (d, $J_{\text{PC}} = 63.8$ Hz, 1C, C⁴), 34.2 (d, $J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, 1C, CH₂), 25.5 (1C, CH₂), 22.4 (1C, CH₂), 21.5 (1C, CH₂), 13.6 (d, $J_{\text{PC}} = 58.8$ Hz, 3C, CH₃).

^1H NMR: ebec 718; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: ebec 705; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: ebec 719; DEPT135: ebec 720; HSQC: ebec 721; HMBC: ebec 722.

[CpRu(=C₂(Ph)₂C₂(CH₂)₄)(SbPh₃)]PF₆ (**9a**)



[RuCp(CH₃CN)₂SbPh₃](PF₆) (**3a**) (200 mg, 0.267 mmol) und 1 äq 1,8-Diphenyl-1,7-Octadiin (69 mg, 0.267 mmol) wurden in 5 mL CH₂Cl₂ 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan gewaschen und getrocknet.

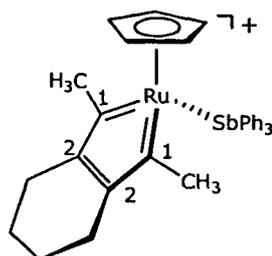
Ausbeute: 226 mg (92.0%) rotbrauner Feststoff; C₄₃H₃₈F₆PRuSb (MW: 922.566); 55.98% C, 4.15% H.

^1H NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 7.69 □ 7.17 (m, 25H, Ph), 5.48 (s, 5H, Cp), 3.37 □ 0.78 (m, 8H, CH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 312.6 (2C, C¹), 171.9 (2C, C²), 161.7 (2C, Ph¹), 135.6 (6C, SbPh^{2,6}), 131.3 (3C, SbPh⁵), 130.3 (3C, SbPh¹), 130.1 (6C, SbPh^{3,5}), 129.8 (4C, Ph^{2,6}), 129.5 (2C, Ph⁵), 127.9 (4C, Ph^{3,5}), 93.0 (5C, Cp), 29.5; 21.2 (4C, CH₂).

^1H NMR: ebec 717; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: ebec 713; HSQC: ebec 715; DEPT135: ebec 714; HMBC: ebec 716.

[CpRu(=C₂(CH₃)₂C₂(CH₂)₄)(SbPh₃)]PF₆ (**9b**)

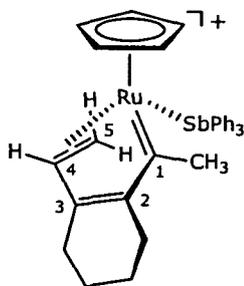


[RuCp(SbPh₃)(CH₃CN)₂]PF₆ (**3a**) (45 mg, 0.060 mmol) wurde im NMR-Rohr in Aceton-d₆ gelöst und mit 2,8-Decadiin (8.9 µL, 0.060 mmol) versetzt und gemischt. Die Lösung, die sich bei der Zugabe dunkelrot verfärbte wurde sofort einer NMR-Messung unterzogen, da **8b** zu Komplex **9** weiterreagiert.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20 °C): 7.66 □ 7.16 (m, 15H, Ph), 6.08 (s, 5H, Cp), 2.15 □ 2.05 (m, 4H, CH₂), 1.60 (6H, CH₃), 1.37 □ 0.92 (m, 4H, CH₂).

¹³C{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20 °C): 330.3 (1C, C¹), 171.3 (2C, C²), 136.2 (6C, Ph^{2,6}), 131.9 (3C, Ph¹), 130.7 (6C, Ph^{3,5}), 130.3 (3C, Ph⁴), 93.7 (5C, Cp), 53.5 (2C, CH₃), 27.0 (2C, CH₂), 21.6 (2C, CH₂).

[CpRu(=C(CH₃)-η²-C(CH₂)₄CCH=CH₂)(SbPh₃)]PF₆ (**10**)



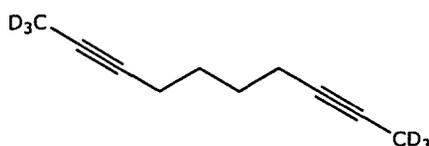
Zu einer Lösung von [RuCp(SbPh₃)(CH₃CN)₂]PF₆ (**3a**) (100 mg, 0.134 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ wurde 2,8-Decadiin (21.9 µL, 0.147 mmol) zugetropft, wobei sich die Lösung purpurrot verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt; dann wurde das Lösungsmittel größtenteils abgezogen, das Produkt mit Ether gefällt, und die überstehende Lösung abdekantiert. Der dunkelrote Niederschlag wurde mit Ether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute 85 mg (81%) roter Feststoff; C₃₃H₃₄F₆PRuSb (MW 784.40); 49.64% C; 4.29% H.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20 °C): 7.77 □ 7.29 (m, 15H, Ph), 5.56 (s, 5H, Cp), 5.30 (t, ³J_{HH} = 10.5 Hz, 1H, H⁴), 3.63 (d, ³J_{HHcis} = 10.1 Hz, 1H, H⁵), 2.84 (s, 3H, CH₃), 2.57 □ 1.40 (m, 8H, CH₂), 1.86 (d, ³J_{HHtrans} = 10.7 Hz, 1H, H⁵).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20 °C): 337.0 (1C, C¹), 190.0 (1C, C²), 160.1 (1C, C³), 136.5 (6C, Ph^{2,6}), 132.5 (3C, Ph⁴), 131.2 (6C, Ph^{3,5}), 130.7 (3C, Ph¹), 89.3 (5C, Cp), 76.1 (1C, C⁴), 50.7 (1C, C⁵), 44.6 (1C, CH₃), 36.9, 26.7 (2C, CH₂), 22.9 (2C, CH₂).

d_6 -2,8-Decadiin



1,7-Octadiin (4.16 mL, 31.55 mmol) wurde in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer und Absaughahn in 50 mL abs. THF vorgelegt und bei $\approx 80^\circ\text{C}$ wurde langsam BuLi (27.6 mL 2.5 M in n-Hexan, 68.98 mmol) zugetropft, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Die Kühlung wurde entfernt und die Mischung eine Stunde lang gerührt. Anschließend wurde bei 0°C d_3 -Methyljodid (10.0 g, 68.98 mmol) in ca. 50 mL zugetropft, wodurch sich der Niederschlag langsam wieder auflöste. Es wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde erschöpfend mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das so erhaltene gelbe Öl wurde am Wasserstrahlvakuum destilliert. ($K_p = 79^\circ\text{C}$).

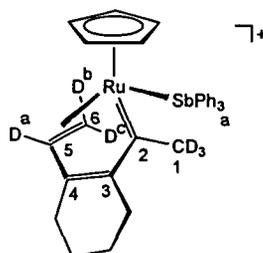
Ausbeute: 3.2 g (81%) farblose Flüssigkeit; $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{D}_6$ (MW: 140.27)

^1H NMR (δ , CDCl_3 , 20°C): 2.23 \square 2.02 (m, 4H, CH₂), 1.66 \square 1.46 (m, 4H, CH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CDCl_3 , 20°C): 78.9 (2C,CC), 75.5 (2C,CC), 28.1 (2C, CH₂), 18.3 (2C, CH₂), 4.6 \square 1.2 (m, 2C, CD₃).

^1H NMR: evab 941; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: evab 943.

$[\text{CpRu}(\text{C}(\text{CD}_3)\text{-}\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2)_4\text{CCD}=\text{CD}_2)(\text{SbPh}_3)]\text{PF}_6$ (**10-d₆**)



Zu einer Lösung von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{SbPh}_3]\text{PF}_6$ (**3a**) (100 mg, 0.134 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 wurden 1.2 μg 2,8-Decadiin- d_6 (21.9 μL , 0.147 mmol) zugetropft, wobei sich die Lösung sofort purpurrot verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die

dunkelrote Lösung wurde am Hochvakuum auf ca. 1 mL eingengt und das Produkt mit Et₂O gefällt.

Ausbeute: 87 mg (82%); C₃₃H₂₈D₆F₆PRuSb (MW: 790.40)

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 7.77 □ 7.29 (m, 15H, Ph), 5.56 (s, 5H, Cp), 2.57 □ 1.40 (m, 8H, CH₂).

²D NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 4.89 □ 4.31 (m, 1D, D^a), 3.22 □ 2.73 (m, 1D, D^b), 2.15 (s, 3D, CD₃), 1.47 □ 1.03 (m, 1D, D^b).

¹H NMR: evab 946; ²D NMR: eva_Deut1 5.

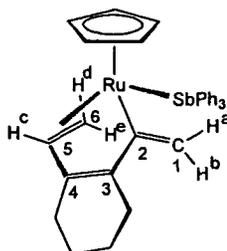
Bestimmung des primären Isotopeneffekts

Um k_H zu bestimmen, wurden in einem NMR-Rohr **3a** (50 mg, 0.067 mmol) in 0.5 mL Aceton-d₆ gelöst und mit 10 µL CH₃NO₂ als internem Standard versetzt. Danach wurde 1 äq 2,8-Decadiin zugegeben, und ab diesem Zeitpunkt wurde in festgelegten Zeitintervallen ¹H-NMR-Spektren gemessen, bis zum Ende der Reaktion. Anhand der Signalintensitäten der Cp-Resonanz von Edukt-, Intermediat- und Produktkomplex wurden die Konzentrationen als Funktion der Zeit ermittelt.

Zur Bestimmung von k_D wurde stattdessen 1 äq 2,8-Decadiin-d₆ zugegeben. Aufgrund der längeren Reaktionszeit wurden größere Zeitabstände gewählt.

¹H NMR: ebec isotop 1 □ 101.

CpRu(η¹-CHCH₂-C(CH₂)₄C-η²-CH=CH₂)(SbPh₃) (**11**)



Zu einer Lösung von [RuCp(CH₃CN)₂SbPh₃]PF₆ (**3a**) (100 mg, 0.134 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ wurden 1.2 äq 2,8-Decadiin (21.9 µL, 0.147 mmol) zugetropft, wobei sich die Lösung sofort purpurrot verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelrote Lösung von **3a** wurde am Hochvakuum auf ca. 1 mL eingengt und über bas. Al₂O₃ gesäult (Laufmittel: CH₂Cl₂). Das gelbe Eluat wurde zur Trockene eingedampft.

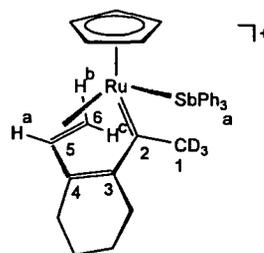
Ausbeute: 59 mg (68%) gelber Feststoff; C₃₃H₃₃OF₆PRuSb (MW: 652.45); 60.75% C; 5.10% H.

¹H NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 7.53 □ 7.25 (m, 15H, Ph), 5.46 (d, J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, H^b), 4.82 (s, 5H, Cp), 4.79 (d, J_{HH} = 8.9 Hz, 1H, H^d), 4.68 (d, J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, H^a), 4.62 (t, J_{HH} = 8.9 Hz, 1H, H^c), 2.73 (d, J_{HH} = 8.9 Hz, 1H, H^e), 2.37 □ 1.05 (m, 8H, CH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\delta, \text{CD}_2\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C}$): 161.0 (1C, C^2), 146.4; 146.2 (2C, $\text{C}^{3,4}$), 135.6 (2C, $\text{Ph}^{2,6}$), 134.9 (1C, Ph^1), 129.3 (1C, Ph^1), 128.5 (2C, $\text{Ph}^{3,5}$), 115.4 (1C, C^1), 82.0 (5C, Cp), 62.6 (1C, C^5), 31.5 (1C, C^6), 25.8; 25.6; 23.8; 22.9 (4C, CH_2).

^1H NMR: evab 913; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: evab 914; HSQC: evab 921; DEPT135: evab 915; COSY: evab 922.

$[\text{CpRu}(=\text{C}(\text{CD}_3)-\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2)_4\text{CCH}=\text{CH}_2)(\text{SbPh}_3)]\text{PF}_6$ (**10-d₃**)



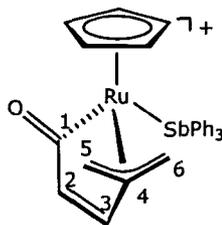
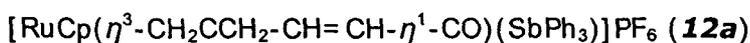
NMR-Rohrversuch:

$[\text{CpRu}(\eta^1\text{CHCH}_2\text{-C}(\text{CH}_2)_4\text{C-}\eta^2\text{-CH}=\text{CH}_2)(\text{SbPh}_3)$ (**4**) (30mg, 0.046 mmol) wurden im NMR-Rohr in 0.5 mL CDCl_3 gelöst und mit D_2SO_4 98% (6.1 μL , 0.115 mmol) versetzt. Bei der Zugabe verfärbte sich die gelbe Lösung sofort dunkelrot.

^1H NMR ($\delta, \text{CDCl}_3, 20^\circ\text{C}$): 7.65 - 7.03 (m, 15H, Ph), 5.34 (s, 5H, Cp), 5.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, H^a), 3.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, H^b), 2.69 \square 1.18 (m, 8H, CH_2), 1.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, H^c).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\delta, \text{CDCl}_3, 20^\circ\text{C}$): 334.4 (1C, C^2), 191.4 (1C, C^3), 160.2 (1C, C^4), 135.3 (3C, $\text{Ph}^{1,2,6}$), 131.4 (1C, Ph^4), 130.3 (2C, $\text{Ph}^{3,5}$), 88.2 (5C, Cp), 75.5 (1C, C^5), 50.5 \square 49.0 (m, 1C, C^1), 43.9 (1C, C^6), 36.4; 26.1; 22.2; 22.0; (4C, CH_2).

^1H NMR: evab 313; ^{13}C NMR: evab 312.

3.4.4. Reaktion der Monostibin-Komplexe mit Alkinen

Eine Lösung von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{SbPh}_3]\text{PF}_6$ (**3a**) (140 mg, 0.188 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 wurde mit 2.5 äq Propargylalkohol (27.3 μL , 0.469 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Et_2O gewaschen und getrocknet. Die Verbindung kann wenn nötig säulenchromatographisch gereinigt werden (neutr. Al_2O_3 , Laufmittel CH_3NO_2).

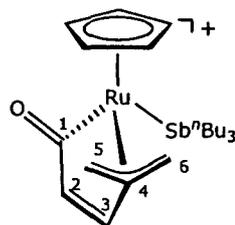
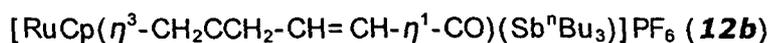
Ausbeute: 125 mg (92.0%) ockerfarbener Feststoff; $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{OF}_6\text{PRuSb}$ (MW: 722.28); 43.24% C; 3.63% H.

^1H NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 7.82 – 7.09 (m, 15H, Ph), 7.36 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, H^2), 5.81 (s, 5H, Cp), 5.33 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, H^3), 4.27 - 4.22 (m, 2H $\text{H}^{5,6a}$), 4.21 (d, $J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 1H, H^{6s}), 4.02 (d, $J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 1H, H^{5s}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 234.6 (1C, CO), 150.0 (1C, C^3), 147.8 (1C, C^2), 135.7 (2C, $\text{Ph}^{2,6}$), 135.4 (1C, Ph^1), 131.7 (1C, Ph^4), 130.2 (1C, $\text{Ph}^{3,5}$), 119.4 (1C, C^4), 93.5 (5C, Cp), 68.0 (1C, C^5), 44.5 (1C, C^6).

IR (KBr, cm^{-1}): 1688 ($\nu_{\text{C=O}}$)

^1H NMR: evab 931; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: evab 937; HSQC: evab 930; DEPT135: evab 936; COSY: evab 929.



Eine Lösung von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Sb}^n\text{Bu}_3]\text{PF}_6$ (**3b**) (300 mg, 0.437 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 wurde mit 2.2 äq Propargylalkohol (55.9 μL , 0.961 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur 4 Stunden lang gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man das Produkt als dunkelrotes Öl, das durch digerieren mit Pentan als rotbraunen Feststoff isoliert wurde.

Ausbeute: 291 mg (96%); $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{PRuSb}$ (MW: 698.35); 39.56% C; 5.48% H.

$^1\text{H NMR}$ (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 7.85 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, H^2), 5.76 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, H^3), 5.73 (s, 5H, Cp), 4.01 (d, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 1H, $\text{H}^{6\text{s}}$), 4.00 (s, 1H, $\text{H}^{6\text{a}}$), 3.90 (d, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 1H, $\text{H}^{5\text{s}}$), 3.73 (s, 1H, $\text{H}^{5\text{a}}$), 2.14 \square 1.94 (m, 6H, Bu), 1.69 \square 1.52 (m, 6H, Bu), 1.49 \square 1.31 (m, 6H, Bu), 0.92 (t, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 9H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 235.2 (1C, C^1), 151.1 (1C, C^3), 148.3 (1C, C^2), 117.9 (1C, C^4), 92.2 (5C, Cp), 66.2 (1C, C^5), 42.0 (1C, C^6), 27.6 (3C, CH_2), 25.4 (3C, CH_2), 15.5 (3C, CH_2), 12.7 (3C, CH_3).

IR (KBr, cm^{-1}): 1678 ($\nu_{\text{C=O}}$)

$^1\text{H NMR}$: evab 900; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: evab 899; HSQC: evab 909; DEPT90: evab 898; DEPT135: evab 910; COSY: evab 896.

NMR-Daten: berechnet für $[\text{RuCp}(\text{COCHCHallyl})\text{SbMe}_3]^+$ (M):

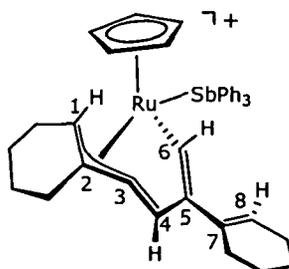
$^1\text{H NMR}$: 7.73 (1H, CH^2), 5.78 (1H, CH^3), 5.38 (5H, Cp), 3.76 (1H, H^{allyl}), 3.26 (1H, H^{allyl}), 3.24 (1H, H^{allyl}), 3.21 (1H, H^{allyl}), 0.54 (9H, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$: 234.0 (1C, C^1), 148.0 (1C, C^3), 140.2 (1C, C^2), 118.5 (1C, C^4), 91.3 (5C, Cp), 71.6 (1C, allyl- CH_2), 48.2 (1C, allyl- CH_2), 7.7 (3C, CH_3).

IR-Daten: berechnet für $[\text{RuCp}(\text{COCHCHallyl})\text{SbMe}_3]^+$:

IR (cm^{-1}): 1666 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1774 ($\nu_{\text{C=O}}$)

[CpRu(η^1 -CHC(C₆H₉)CH= (η^3 -CC(CH₂)₄CH))(SbPh₃)]PF₆ (**13a**)



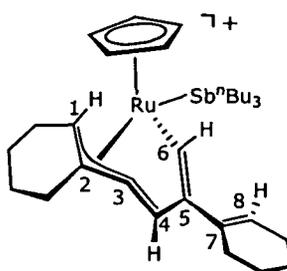
Zu einer Lösung von **3a** (100 mg, 0.134 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ wurde 1-Ethynylcyclohexen (31.4 μ L, 0.295 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt; dann wurde das Lösungsmittel zur Gänze abgezogen, das Produkt in Ether aufgenommen und auf einer Glasfritte gesammelt. Der rote Feststoff wurde mit Ether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 110 mg (94%); C₃₉H₄₀F₆PRuSb (MW 876.53); 53.44% C; 4.60% H.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20 °C): 8.10 (d, ⁴J_{HH} = 3.5 Hz, 1H, H⁴), 7.57 \square 6.90 (m, 15H, Ph), 6.84 (d, ⁴J_{HH} = 3.5 Hz, 1H, H⁶), 5.90 - 5.76 (m, 1H, H⁸), 5.83 (s, 5H, Cp), 4.10 \square 3.95 (m, 1H, H¹), 3.02 - 1.19 (m, 16H, CH₂).

¹³C{¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20 °C): 197.4 (1C, C³), 165.5 (1C, C⁵), 135.9 (6C, Ph^{2,6}), 135.5 (3C, Ph¹), 133.9 (1C, C⁴), 133.6 (3C, Ph⁴), 130.0 (6C, Ph^{3,5}), 124.4 (1C, C⁷), 123.9 (1C, C⁸), 119.6 (1C, C⁶), 94.1 (1C, C²), 93.0 (5C, Cp), 66.4 (1C, C¹), 29.8 \square 21.3 (8C, CH₂).

[CpRu(η^1 -CHC(C₆H₉)CH= (η^3 -CC(CH₂)₄CH))(SbⁿBu₃)]PF₆ (**13b**)



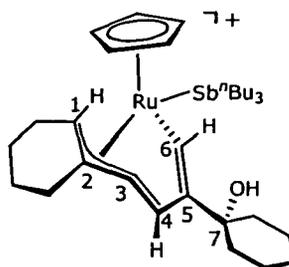
Zu einer Lösung von [RuCp(SbⁿBu₃)(CH₃CN)₂]]PF₆ (**3b**) (100 mg, 0.146 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ wurde 1-Ethynylcyclohexen (37.6 μ L, 0.321 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt; dann wurde das Lösungsmittel zur Gänze abgezogen, das Produkt in PE aufgenommen und auf einer Glasfritte gesammelt. Der rotbraune Niederschlag wurde mit PE gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 108 mg (91%); C₃₃H₅₂F₆PRuSb (MW 816.56); 48.54% C; 6.42% H.

^1H NMR (δ , Aceton- d_6 , 20 °C): 8.13 (d, $^4J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 1H, H⁴), 7.11 (d, $^4J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 1H, H⁶), 6.02 - 5.94 (m, 1H, H⁸), 5.65 (s, 5H, Cp), 3.72 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, H¹), 3.40 - 1.47 (m, 28H, CH₂), 1.36 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6H, CH₂), 0.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 9H, CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20 °C): 197.5 (1C, C³), 162.3 (1C, C⁵), 136.4 (1C, C⁴), 135.3 (1C, C⁷), 123.6 (1C, C⁸), 118.3 (1C, C⁶), 92.8 (5C, Cp), 91.4 (1C, C²), 61.8 (1C, C¹), 29.0 □ 14.1 (17C, CH₂), 13.6 (3C, CH₃).

[CpRu(η^1 -CHC(C₆H₁₀OH)CH=(η^3 -CC(CH₂)₄CH)(SbⁿBu₃)]PF₆ (**14**)



[RuCp(CH₃CN)₂SbBu₃]PF₆ (**3b**) (100 mg, 0.145 mmol) und 1-Ethynylcyclohexanol (40mg, 0.161mmol) wurden in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst und bei Raumtemperatur 4 Stunden lang gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan gewaschen, bis das Produkt als rotbrauner Feststoff zurückblieb.

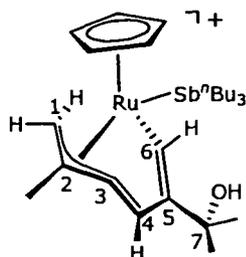
Ausbeute: 85 mg (71%); C₃₃H₅₄F₆PRuSb (MW: 818.58); 47.49% C; 6.52% H.

^1H NMR (δ , Aceton- d_6 , 20 °C): 8.14 (d, $J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 1H, H⁴), 6.95 (d, $J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 1H, H⁶), 5.60 (s, 5H, Cp), 3.71 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, H¹), 3.51 (s, 1H, OH), 3.31 (td, $^1J_{\text{HH}} = 17.7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, CH₂), 2.98 □ 1.16 (m, 35H, CH₂), 0.90 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 9H, CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20 °C): 197.8 (1C, C³), 171.7 (1C, C⁵), 134.0 (1C, C⁴), 119.0 (1C, C⁶), 91.9 (5C, Cp), 90.6 (1C, C²), 73.2 (1C, C⁷), 37.8; 37.8; 29.6; 27.4; 25.5; 22.0; 21.9; 21.7; 21.1 (9C, CH₂), 28.3; 25.6; 13.0 (9C, CH₂), 12.8 (3C, CH₃).

^1H NMR: evab 953; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: evab 959; HSQC: evab 960; DEPT135: evab 958; COSY: evab 961.

$[(\text{CpRu}(\eta^1\text{-CHC}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH})\text{CH}=(\eta^3\text{-CC}(\text{CH}_2)_4\text{CH})(\text{Sb}^n\text{Bu}_3)]\text{PF}_6$ (**15**)



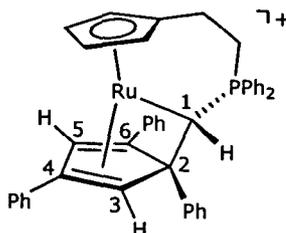
$[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{SbBu}_3]\text{PF}_6$ (**1b**) (300 mg, 0.437 mmol) wurde in CH_2Cl_2 gelöst und mit 2-Methyl-3-butanol (93.2 μL , 2.885 mmol) versetzt, wobei sich die ursprünglich gelbe Lösung sofort rotbraun färbte. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zur Trockene eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 neutr., Eluens: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 1:1).

Ausbeute: 245 mg (76%) rotbrauner Feststoff; $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{PRuSb}$ (MW: 738.45); 42.99% C; 6.15% H.

^1H NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 8.22 (d, $J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 1H, H^4), 7.00 (d, $J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 1H, H^6), 5.66 (s, 5H, Cp), 3.79 (s, 1H, OH), 3.41 (d, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, H^1), 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.34 (d, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, H^1), 1.43 (s, 3H, CH_3), 1.42 (s, 3H, CH_3), 1.90 \square 1.78 (m, 6H, CH_2), 1.64 \square 1.48 (m, 6H, CH_2), 1.43 -1.32 (m, 6H, CH_2), 0.90 (t, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 9H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 199.5 (1C, C^3), 171.9 (1C, C^5), 133.5 (1C, C^4), 117.9 (1C, C^6), 90.7 (5C, Cp), 83.8 (1C, C^2), 68.9 (1C, C^7), 32.9 (1C, C^1), 30.2; 30.1 (2C, CH_3), 28.1; 25.6 (6C, CH_2), 22.7 (1C, CH_3), 13.2 (3C, CH_2), 12.8 (3C, CH_3).

^1H NMR: evab 994; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: evab 996; HSQC: evab 997; DEPT135: evab 995.

3.4.5. Reaktion von Phosphinoalkyl-Cp-Komplexen mit Alkinen[RuCp-PPh₂(CH₃CN)₂]PF₆ + Phenylacetylen: **23a**

Eine Lösung von [RuCpCH₂CH₂PPh₂(CH₃CN)₂]PF₆ (**19a**) (200 mg, 0.330 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ wurde mit 3.2 äq Phenylacetylen (116.1 µL, 1.057 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde am Hochvakuum auf ca. 1 mL eingengt. Das Produkt wurde mit Et₂O gefällt, über eine Glasfritte abgenutscht und getrocknet.

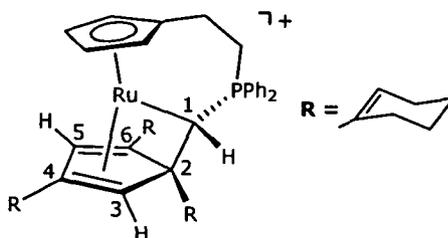
Ausbeute: 251 mg (91.7%) rotbrauner Feststoff; C₄₃H₃₆F₆P₂Ru (MW: 829.77); 61.35% C; 5.75% H.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 8.11 □ 6.98 (m, 23H, Ph), 6.86 (dd, J_{HH} = 1.5 Hz, J_{HP} = 4.7 Hz, 1H, CH⁵), 6.75 □ 6.64 (m, 2H, Ph), 5.50 (dt, J_{HH} = 2.5 Hz, J_{HP} = 1.1 Hz, 1H, Cp), 5.32 □ 5.23 (m, 2H, Cp), 3.81 (d, J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, CH³), 3.75 □ 3.66 (m, 1H, Cp), 3.67 □ 3.55 (m, 1H, P-CH₂), 3.40 □ 3.26 (m, 1H, P-CH₂), 2.89 □ 2.38 (m, 2H, Cp-CH₂), 1.83 (d, J_{HP} = 13.7 Hz, CH¹).

³¹P{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 20.3 (PPh₂), -144.1 (J_{PF} = 712.0 Hz, PF₆).

¹³C{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 147.3 (1C, Ph¹), 134.7 □ 124.0 (28C, Ph), 120.7 (d, J_{CP} = 78.2 Hz, 1C, C²-Ph¹), 102.5 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, 1C, Cp¹), 101.0 (1C, C⁴), 86.0 (1C, Cp), 85.7 (d, J_{CP} = 17.6 Hz, 1C, C²), 83.2 (1C, Cp), 82.5 (1C, C⁵), 80.9 (1C, Cp), 78.4 (1C, Cp), 62.6 (1C, C⁶), 57.4 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, 1C, C³), 34.6 (d, J_{CP} = 68.2 Hz, 1C, P-CH₂), 18.3 (d, J_{CP} = 5.4 Hz, 1C, Cp-CH₂), -37.1 (d, J_{CP} = 52.9 Hz, 1C, C¹).

¹H NMR: evab 572; ³¹P{¹H} NMR: evab 573; ¹³C{¹H} NMR: evab 574; HSQC: evab 575; DEPT135: evab 521; COSY: evab 576.

$[\text{RuCpCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6 + 1\text{-Ethynylcyclohexen: } \mathbf{23b}$


Eine Lösung von $[\text{RuCH}_2\text{CH}_2\text{CpPPh}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (**19a**) (100 mg, 0.165 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 wurde mit 3.2 äq 1-Ethynylcyclohexen (62.1 μL , 0.528 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde am Hochvakuum auf ca. 1 mL eingengt und zur Reinigung über neutrales Al_2O_3 gesäult (Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1).

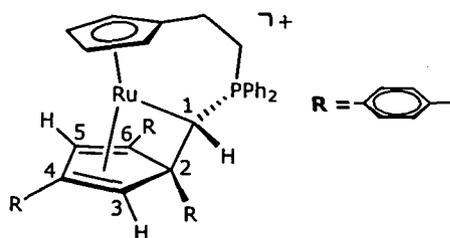
Ausbeute: 126 mg (90.8%) ockerfarbener Feststoff. $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{P}_2\text{Ru}$ (MW: 842.218); 61.35% C; 5.75% H.

^1H NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 8.14 \square 7.63 (m, 10H, Ph), 6.36 \square 6.32 (m, 1H, Cy^2), 6.31 (dd, $J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $J_{\text{HP}} = 4.6$ Hz, 1H, CH^5), 6.11 \square 6.04 (m, 1H, Cy^2), 5.54 \square 5.49 (m, 1H, Cp), 5.43 \square 5.37 (m, 1H, Cy^2), 5.27 (dt, $J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $J_{\text{HP}} = 1.0$ Hz, 1H, Cp), 4.95 \square 4.90 (m, 1H, Cp), 3.99 \square 3.95 (m, 1H, Cp), 3.59 \square 3.39 (m, 1H, P- CH_2), 3.27 \square 3.10 (m, 2H, CH_2), 2.82 (d, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, CH^3), 2.71 \square 2.51 (m, 1H, Cp- CH_2), 2.15 - 0.90 (m, 24H, CH_2^{Cy}), 1.18 (d, $J_{\text{HP}} = 14.8$ Hz, CH^1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 21.4 (PPh_2), -144.2 ($J_{\text{PF}} = 719.5$ Hz, PF_6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 142.8 (1C, Cy^1), 135.4 (d, $J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, 2C, $\text{Ph}^{2,6}$), 134.0 (d, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, 1C, Ph^4), 133.3 (d, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, 1C, $\text{Ph}^{4'}$), 132.6 (d, $J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz, 2C, $\text{Ph}^{2',6'}$), 131.8 (1C, Cy^1), 130.7 (1C, Cy^1), 129.7 (d, $J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, 2C, $\text{Ph}^{3,5}$), 129.1 (d, $J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, 2C, $\text{Ph}^{3',5'}$), 125.4 (1C, Cy^2), 124.6 (1C, Cy^2), 121.8 (d, $J_{\text{CP}} = 78.2$ Hz, 2C, Ph^1), 120.1 (1C, Cy^2), 104.1 (1C, C^4), 101.4 (d, $J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, 1C, Cp^1), 83.3 (1C, Cp), 83.0 (d, $J_{\text{CP}} = 17.6$ Hz, 1C, C^2), 80.7 (1C, Cp), 78.0 (1C, Cp), 77.9 (1C, C^5), 76.1 (1C, Cp), 62.9 (d, $J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, 1C, C^6), 56.9 (d, $J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz, 1C, C^3), 34.9 (d, $J_{\text{CP}} = 67.5$ Hz, 1C, P- CH_2), 27.4 (1C, CH_2), 25.9 (2C, CH_2), 25.3 (1C, CH_2), 23.8 (1C, CH_2), 22.6 (1C, CH_2), 22.3 (1C, CH_2), 22.2 (1C, CH_2), 22.0 (3C, CH_2), 21.6 (1C, CH_2), 18.5 (d, $J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, 1C, Cp- CH_2), -33.4 (d, $J_{\text{CP}} = 52.9$ Hz, 1C, C^1).

^1H NMR: ebec 148; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: ebec 142; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: ebec 145; HSQC: ebec 143; DEPT135: ebec 144; COSY: ebec 147.

$[\text{RuCpCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6 + p\text{-Tolylacetylen: } \mathbf{23c}$


Eine Lösung von $[\text{RuCpCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (**19a**) (200 mg, 0.330 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 wurde mit 3.2 äq *p*-Tolylacetylen (133.9 μL , 1.057 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde am Hochvakuum auf ca. 1 mL eingengt. Das Produkt wurde mit Et_2O gefällt und über eine Glasfritte abgenutscht. Das isolierte Rohprodukt wurde zur Reinigung über neutrales Al_2O_3 gesäult. Die rote Bande wurde mit Aceton/ CH_2Cl_2 als Laufmittel gesammelt.

Ausbeute: 255 mg (88.6%) rotbrauner Feststoff. $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{P}_2\text{Ru}$ (MW: 871.847); 63.37% C; 4.86% H.

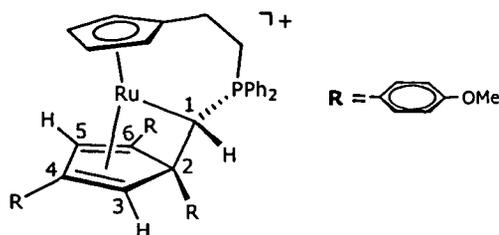
^1H NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 8.06 \square 6.99 (m, 18H, Ph), 6.85 \square 6.80 (m, 1H, CH^5), 6.85 (d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H, C^6 -Tolyl), 6.57 (d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H, C^6 -Tolyl), 5.46 (dt, $J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, Cp), 5.23 (t, $J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, Cp), 5.16 (t, $J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, Cp), 3.70 (d, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, CH^3), 3.65 (dt, $J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, Cp), 3.44 \square 3.08 (m, 2H, P- CH_2), 2.91 \square 2.21 (m, 2H, Cp- CH_2), 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.27 (s, 3H, CH_3), 2.16 (s, 3H, CH_3), 1.75 (d, $J_{\text{HP}} = 13.9$ Hz, CH^1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 20.1 (PPh_2), -144.1 ($J_{\text{PF}} = 719.5$ Hz, PF_6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , Aceton- d_6 , 20°C): 144.9 (1C, Tol¹), 138.6 \square 124.0 (28C, Ph), 120.8 (d, $J_{\text{CP}} = 77.4$ Hz, 1C, C^2 -Tol¹), 102.0 (d, $J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, 1C, Cp¹), 101.2 (1C, C^4), 85.7 (1C, Cp), 85.5 (d, $J_{\text{CP}} = 17.6$ Hz, 1C, C^2), 83.1 (1C, Cp), 82.1 (1C, C^5), 80.7 (1C, Cp), 78.1 (1C, Cp), 62.2 (d, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, 1C, C^6), 57.7 (d, $J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, 1C, C^3), 34.5 (d, $J_{\text{CP}} = 68.2$ Hz, 1C, P- CH_2), 20.5, 20.4, 20.3 (3C, CH_3), 18.5 (d, $J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, 1C, Cp- CH_2), -36.6 (d, $J_{\text{CP}} = 52.9$ Hz, 1C, C^1).

^1H NMR: ebec 105; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: ebec 106; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: ebec 107; DEPT135: ebec 108; HSQC: ebec 109; HMBC: ebec 110; COSY: ebec 111

[RuCp-PPh₂(CH₃CN)₂]PF₆ + p-Methoxyphenylacetylen: **23d**



Eine Lösung von [RuCpCH₂CH₂PPh₂(CH₃CN)₂]PF₆ (**19a**) (200 mg, 0.330 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ wurde mit 3.2 äq p-Methoxyphenylacetylen (139.6 µL, 1.057 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde am Hochvakuum auf ca. 1 mL eingengt, das Produkt mit Et₂O gefällt, über eine Glasfritte abgenutscht und getrocknet.

Ausbeute: 274 mg (90.3%) rotbrauner Feststoff; C₄₆H₄₂F₆O₃P₂Ru (MW: 919.844); 60.07% C; 4.60% H.

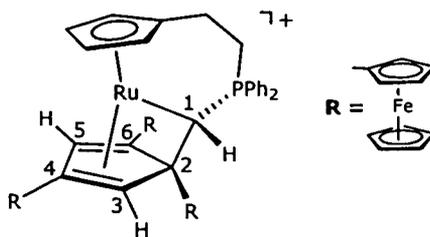
¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 8.20 □ 7.33 (m, 20H, Ar), 7.28 (dd, J_{HH} = 2.5 Hz, J_{HP} = 8.8 Hz, 1H, CH⁵), 7.05 (d, J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, C⁶-Ar), 5.46 (m, 1H, Cp), 5.22 (t, J_{HP} = 1.0 Hz, 1H, Cp), 5.15 (t, J_{HP} = 1.0 Hz, 1H, Cp), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 3.74 (d, J_{HH} = 2.5 Hz, 1H, CH³), 3.71 □ 3.68 (m, 1H, Cp), 3.66 (s, 3H, OCH₃), 3.37 □ 3.25 (m, 2H, P-CH₂), 2.77 □ 2.65 (m, 2H, Cp-CH₂), 1.68 (d, J_{HP} = 14.0 Hz, 1H, CH¹).

³¹P{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 20.2 (PPh₂), -144.2 (J_{PF} = 719.5 Hz, PF₆).

¹³C{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 160.1, 159.2, 159.0 (3C, Ar⁴), 140.1 (1C, Ph¹), 135.0 □ 123.6 (25C, Ph), 120.4 (1C, C²-Ph¹), 101.7 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, 1C, Cp¹), 101.4 (1C, C⁴), 86.2 (1C, Cp), 85.9 (1C, C²), 82.8 (1C, Cp), 81.7 (1C, C⁵), 80.6 (1C, Cp), 77.9 (1C, Cp), 61.8 (1C, C⁶), 57.0 (d, J_{CP} = 5.4 Hz, 1C, C³), 54.8, 54.7, 54.6 (3C, OCH₃), 34.6 (d, J_{CP} = 68.4 Hz, 1C, P-CH₂), 18.5 (d, J_{CP} = 5.4 Hz, 1C, Cp-CH₂), -36.7 (d, J_{CP} = 52.9 Hz, 1C, C¹).

¹H NMR: ebec 7; ³¹P{¹H} NMR: ebec 8; ¹³C{¹H} NMR: ebec 10; DEPT135: ebec 9; HSQC: ebec 17; HMBC: ebec 18

[RuCpCH₂CH₂PPh₂(CH₃CN)₂]PF₆ + Ferrocenylacetylen: **23e**



Eine Lösung von [RuCpCH₂CH₂PPh₂(CH₃CN)₂]PF₆ (**19a**) (200 mg, 0.330 mmol) und mit 3.2 äq Ferrocenylacetylen (222 mg, 1.057 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ wurde bei Raumtemperatur 48 Stunden gerührt, wobei sich die zunächst dunkelgrüne Lösung rot färbte. Die dunkelrote Lösung wurde am Hochvakuum zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung über Neutrales Al₂O₃ gesäult. Dabei wurde zuerst mit Et₂O das überschüssige Ferrocenylacetylen eluiert und anschließend mit CH₂Cl₂ als Laufmittel das Produkt als rote Bande gesammelt.

Ausbeute: 273 mg (71.7%) rotbrauner Feststoff

C₅₅H₄₈F₆Fe₃P₂Ru (MW: 1153.533); 57.27% C; 4.19% H.

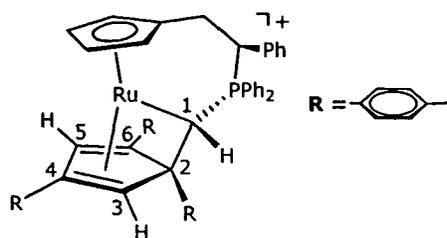
¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 8.05 □ 7.75 (m, 10H, Ph), 6.88 (d, J_{HP} = 4.6 Hz, 1H, CH⁵), 5.52 □ 5.47 (m, 1H, Cp), 5.43 □ 5.38 (m, 1H, Cp), 4.93 □ 4.89 (m, 1H, Cp^{Fc}), 4.82 □ 4.77 (m, 1H, Cp), 4.55 □ 4.10 (m, 11H, Fc), 4.33 (s, 10H, Cp^{Fc}), 4.32 (s, 5H, Cp^{Fc}), 3.86 □ 3.83 (m, 1H, Cp) 3.42 □ 3.28 (m, 3H, P-CH₂, CH³), 2.73 □ 2.52 (m, 2H, Cp-CH₂), 1.20 (d, J_{HP} = 12.1 Hz, 1H, CH¹).

³¹P{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 20.8 (PPh₂), -144.4 (J_{PF} = 719.5 Hz, PF₆).

¹³C{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 135.9 (d, J_{CP} = 9.2 Hz, 2C, Ph^{2,6}), 134.1 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, 1C, Ph⁴), 134.0 (d, J_{CP} = 8.4 Hz, 2C, Ph^{2',6'}), 133.5 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, 1C, Ph^{4'}), 129.4 (d, J_{CP} = 11.5 Hz, 2C, Ph^{3,5}), 129.3 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, 2C, Ph^{3',5'}), 125.4 (d, J_{CP} = 74.4 Hz, 1C, Ph¹), 122.9 (d, J_{CP} = 75.9 Hz, 1C, Ph^{1'}), 101.9 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, 1C, Cp¹), 100.9 (1C, C⁴), 86.1 (1C, Cp), 85.8 (1C, C²), 82.4 (1C, Cp), 81.9 (1C, C⁵), 79.7 (1C, Cp), 79.4 (1C, Cp), 71.3 □ 66.4 (15C, Fc), 69.6 (5C, Cp^{Fc}), 69.5 (5C, Cp^{Fc}), 68.4 (5C, Cp^{Fc}), 62.7 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, 1C, C³), 57.8 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, 1C, C⁶), 34.8 (d, J_{CP} = 67.5 Hz, 1C, P-CH₂), 18.8 (d, J_{CP} = 5.4 Hz, 1C, Cp-CH₂), -31.5 (d, J_{CP} = 51.4 Hz, 1C, C¹).

¹H NMR: ebec 126; ³¹P{¹H} NMR: ebec 120; ¹³C{¹H} NMR: ebec 121; HSQC: ebec 123; DEPT135: ebec 122; COSY: ebec 124.

[RuCpCH₂CH(Ph)PPh₂(CH₃CN)₂]BF₄ + p-Tolylacetylen: **24**



Eine Lösung von [RuCpCH₂CH(Ph)PPh₂(CH₃CN)₂]BF₄ (**20**) (200 mg, 0.321 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ wurde mit 3.2 äq p-Tolylacetylen (130.2 µL, 1.027 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde am Hochvakuum auf ca. 1 mL eingengt. Das Produkt wurde mit Et₂O gefällt und über eine Glasfritte abgenutscht. Das isolierte Rohprodukt wurde zur Reinigung über neutrales Al₂O₃ gesäult. Die rote Bande wurde mit Aceton/CH₂Cl₂ als Laufmittel gesammelt.

Ausbeute: 251 mg (87.9%) rotbrauner Feststoff; C₅₂H₄₆BF₄PRu (MW: 889.783) 70.19% C; 5.21% H.

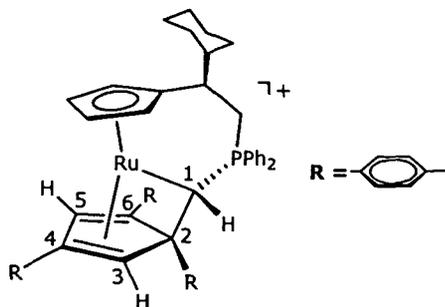
¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 8.14 □ 6.73 (m, 25H, Ar), 6.88 (dd, J_{HH} = 1.5 Hz, J_{HP} = 4.7 Hz, 1H, CH⁵), 6.52 (d, J_{HH} = 8.1 Hz, 2H, C⁶-Tolyl), 6.00 (dd, J_{HH} = 1.5 Hz, J_{HP} = 0.9 Hz, 1H, Cp), 5.64 (dt, J_{HH} = 2.4 Hz, J_{HP} = 1.0 Hz, 1H, Cp), 5.20 (dt, J_{HH} = 1.7 Hz, J_{HP} = 13.5 Hz, 1H, P-CHPh), 4.91 (t, J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, Cp), 3.69 □ 3.49 (m, 1H, Cp-CH₂), 3.52 □ 3.47 (m, 1H, Cp), 3.35 □ 3.13 (m, 1H, Cp-CH₂), 3.15 (d, J_{HH} = 1.4 Hz, 1H, CH³), 2.35 (s, 3H, CH₃), 2.28 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 1.95 (d, J_{HP} = 15.4 Hz, CH¹).

³¹P{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 29.5 (PPh₂).

¹³C{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 145.3 (1C, Tol¹), 138.5 □ 124.1 (34C, Ar), 118.3 (d, J_{CP} = 79.0 Hz, 1C, C²-Tol¹), 101.6 (1C, Cp¹), 101.4 (1C, C⁴), 88.0 (1C, Cp), 84.3 (d, J_{CP} = 17.6 Hz, 1C, C²), 81.7 (1C, C⁵), 80.7 (1C, Cp), 78.9 (1C, Cp), 76.3 (1C, Cp), 65.2 (1C, C⁶), 58.7 (d, J_{CP} = 5.4 Hz, 1C, C³), 47.1 (d, J_{CP} = 55.2 Hz, 1C, P-CHPh), 20.5, 20.3, 20.0 (3C, CH₃), 25.5 (1C, Cp-CH₂), -33.2 (d, J_{CP} = 47.8 Hz, 1C, C¹).

¹H NMR: ebec 217; ³¹P{¹H} NMR: ebec 238; ¹³C{¹H} NMR: ebec 239; DEPT135: ebec 240; HSQC: ebec 241.

[RuCpCH₂CH(Cy)PPh₂(CH₃CN)₂]BF₄ + p-Tolylacetylen: **25**



Eine Lösung von [RuCpCH₂CH(Cy)PPh₂(CH₃CN)₂]PF₆ (**21**) (200 mg, 0.318 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ wurde mit 3.2 äq p-Tolylacetylen (128.9 µL, 1.017 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde am Hochvakuum auf ca. 1 mL eingengt. Das Produkt wurde mit Et₂O gefällt und über eine Glasfritte abgenutscht. Das isolierte Rohprodukt wurde zur Reinigung über neutrales Al₂O₃ gesäult. Die rote Bande wurde mit Aceton/CH₂Cl₂ als Laufmittel gesammelt.

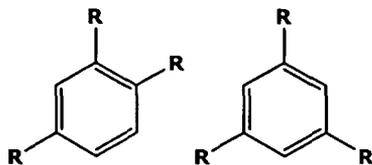
Ausbeute: 253 mg (88.8%) rotbrauner Feststoff. C₅₂H₅₂BF₄PRu (MW: 895.83); 69.72% C; 5.85% H.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 8.19 □ 6.84 (m, 20H, Ar, 6.79 (dd, J_{HH} = 1.5 Hz, J_{HP} = 4.8 Hz, 1H, CH⁵), 6.57 (d, J_{HH} = 8.1 Hz, 2H, C⁶-Tolyl), 5.68 □ 5.62 (m, 1H, Cp), 5.54 (dt, J_{HH} = 2.5 Hz, J_{HH} = 1.0 Hz, 1H, Cp), 5.02 □ 4.95 (m, 1H, Cp), 3.73 (d, J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, CH³), 3.53 □ 3.48 (m, 1H, Cp), 3.19 □ 3.06 (m, 1H, CHCy), 2.72 □ 1.14 (m, 11H, Cy), 2.35 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 1.80 (d, J_{HP} = 14.5 Hz, 1H, CH¹), 1.68 □ 1.57 (m, 1H, P-CH₂), 1.17 □ 1.06 (m, 1H, P-CH₂).

³¹P{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 28.1 (PPh₂).

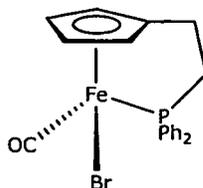
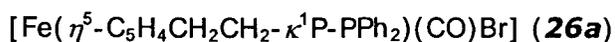
¹³C{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 144.8 (1C, Tol¹), 138.5 □ 124.0 (28C, Ar), 121.2 (d, J_{CP} = 76.7 Hz, 1C, C²-Tol¹), 106.5 (1C, Cp¹), 101.2 (1C, C⁴), 87.3 (1C, Cp), 84.7 (d, J_{CP} = 17.6 Hz, 1C, C²), 82.2 (1C, C⁵), 82.1 (1C, Cp), 79.1 (1C, Cp), 77.6 (1C, Cp), 61.9 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, 1C, C⁶), 57.0 (d, J_{CP} = 5.4 Hz, 1C, C³), 37.6 (d, J_{CP} = 67.4 Hz, 1C, P-CH₂), 42.9 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, 1C, Cp-CHCy), 30.9 - 25.9 (5C, Cy), 20.5 (1C, Cy¹), 20.3, 20.2, 20.1 (3C, CH₃), -36.2 (d, J_{CP} = 52.9 Hz, 1C, C¹).

¹H NMR: ebec 221; ³¹P{¹H} NMR: ebec 222; ¹³C{¹H} NMR: ebec 231; DEPT135: ebec 232; HSQC: ebec 233.

Cyclotrimerisierung von HCCCOR' mit $[\text{RuCpCHRCH}_2\text{PPh}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ $\text{R}' = \text{OMe, OEt, Me; R} = \text{H, Ph}$  $\text{R} = \text{COMe, COOMe, COOEt}$

In einem 5 mm NMR-Rohr wurde eine Lösung von 5 mol% bezogen auf das Alkin $[\text{RuCpCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (**19b**) (0.049 mmol, 30 mg) als Katalysator in 0.5 mL CD_3NO_2 gelöst und mit Propiolsäureethylester (0.987 mmol, 100 μL) versetzt. Danach wurde 14 Stunden lang auf 90°C erwärmt, und anschließend die vollständige Umsetzung mit ^1H und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektroskopie kontrolliert.

Analog wurden die Katalysen mit den anderen Acetylenen durchgeführt.

3.4.6. Eisen(II)-Phosphinoalkyl-Cp-Komplexe

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ (150 mg, 0,458 mmol) und $\text{TiCpCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (TL1) (221 mg, 0,458 mmol) wurden in 7 mL CH_2Cl_2 aufgenommen, wobei es zu starker Gasentwicklung kam. Die Suspension wurde für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei anfangs noch 15 Minuten lang Argon eingeleitet wurde. Anschließend wurde unter Argon über Celit abfiltriert, und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Der so erhaltene gelbgrüne Feststoff wurde aus abs. Toluol umkristallisiert.

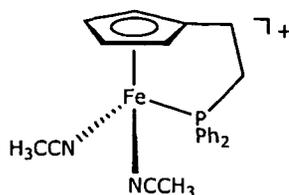
Ausbeute: 120 mg (59.4%) smaragdgrüne Kristalle $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrFeOP}$ (MW: 441.0871); 54.46% C, 4.11% H

^1H NMR (δ , CDCl_3 , 20°C): 8.08 \square 7.94 (m, 2H, Ph), 7.52 \square 7.26 (m, 8H, Ph), 5.68 (m, 1H, Cp), 5.16 (m, 1H, Cp), 4.85 (m, 1H, Cp), 3.37 \square 3.19 (m, 1H, CH_2), 3.01 (b, 1H, Cp), 2.90 \square 2.69 (m, 1H, CH_2), 2.19 \square 1.89 (m, 2H, CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CDCl_3 , 20°C): 71.8 (PPh₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CDCl_3 , 20°C): 219.2 (d, $J_{\text{CP}} = 27.0$ Hz, 1C, CO), 135.1 (d, $J_{\text{CP}} = 43.8$ Hz, 1C, Ph¹), 133.9 (d, $J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, 2C, Ph^{2,6}), 133.6 (d, $J_{\text{CP}} = 43.8$ Hz, 1C, Ph¹), 131.1 (d, $J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz, 2C, Ph^{2,6}), 130.6 (d, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, 1C, Ph⁴), 130.3 (d, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, 1C, Ph⁴), 128.7 (d, $J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, 2C, Ph^{3,5}), 128.5 (d, $J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, 2C, Ph^{3,5}), 114.5 (d, $J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz, 1C, Cp¹), 95.0 (d, $J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, 1C, Cp), 83.4 (1C, Cp), 77.0 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, 1C, Cp), 62.9 (1C, Cp), 46.2 (d, $J_{\text{CP}} = 31.7$ Hz, 1C, P- CH_2), 20.8 (d, $J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, 1C, Cp- CH_2).

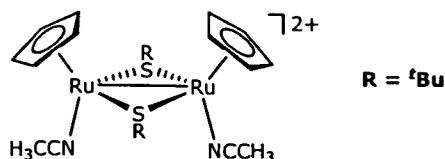
^1H NMR: ebec 659; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: ebec 660; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: ebec 657; DEPT135: ebec 658.



200 mg (0.453 mmol) $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\kappa^1\text{P-PPh}_2)(\text{CO})\text{Br}]$ (**26a**) und 1.1 äq KPF_6 wurden in 50 mL absolutem Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde in einem Quarzreaktor entgast und anschließend eine Stunde bei RT mit einer Mitteldruck-Hg-Dampf-Lampe (150 W, Wellenlänge: 313 nm) unter Rühren bestrahlt, während Argon durch die Lösung geleitet wurde, um das freigesetzte CO auszutreiben. Die anfänglich smaragdgrüne Lösung färbte sich über rotbraun zu purpur am Ende der Reaktion. Der entstandene Bisacetonitril-Komplex ist ausschließlich in Acetonitril stabil und wurde für weitere Experimente ohne weitere Charakterisierung immer in situ hergestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\delta, \text{CD}_3\text{CN}, 20^\circ\text{C}$): 56.2 (PPh_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: ebec 675.

3.4.7. Thiolat-gebrückte Dirutheniumkomplexe3.4.7.1. [CpRu(CH₃CN)(μ-ER)₂(CH₃CN)RuCp](PF₆)₂ (E = S, Se)[CpRu(CH₃CN)(μ-t-BuS)₂(CH₃CN)RuCp](PF₆)₂ (**29a**)

Eine Lösung von [RuCp(CH₃CN)₃]PF₆ (**1**) (100 mg, 0.230 mmol) und t-Bu-SS-t-Bu (26.7 μL, 0.138 mmol, 0.6 äq) in Aceton (5 mL) wurde 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein braunes Pulver, das mit Et₂O (3 x 5 mL) gewaschen wurde. Der so erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

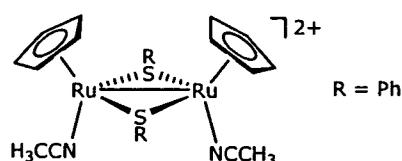
Ausbeute: 99 mg (98%) dunkelbrauner Feststoff; C₂₂H₃₄F₁₂N₂P₂Ru₂S₂ (MW: 882.712); 29.94% C, 3.88% H, 3.17% N.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20 °C): 5.81 (s, 10H, Cp), 2.52 (s, 6H, CH₃), 1.76 (s, 18H, CH₃).

¹H NMR (δ, CD₃NO₂, 20 °C): 5.56 (s, 10H, Cp), 2.36 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 18H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₃NO₂, 20 °C): 126.3 (2C, NCCH₃), 89.4 (10C, Cp), 60.2 (2C, t-Bu), 33.1 (6C, CH₃), 2.8 (2C, NCCH₃).

¹H NMR: evab 80, ebec 86; ¹³C{¹H} NMR: evab 81.

[CpRu(CH₃CN)(μ-PhS)₂(CH₃CN)RuCp](PF₆)₂ (**29b**)

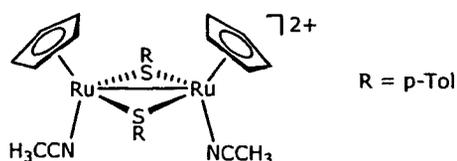
Eine Lösung von [RuCp(CH₃CN)₃]PF₆ (**1**) (100 mg, 0.230 mmol) und Ph-SS-Ph (30 mg, 0.138 mmol, 0.6 äq) in Aceton (5 mL) wurde 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein braunes Pulver, das mit Et₂O (3 x 5 mL) gewaschen wurde. Der so erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 103 mg (97%); C₂₆H₂₆F₁₂N₂P₂Ru₂S₂ (MW: 922.963); 33.85% C, 2.84% H, 3.04% N.

¹H NMR (δ, CD₃NO₂, 20 °C): 7.47 □ 7.24 (m, 10H, Ph), 5.99 (s, 10H, Cp), 1.36 (s, 6H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₃NO₂, 20 °C): 133.3 (2C, Ph¹), 131.2 (2C, NCCH₃), 131.0 (4C, Ph^{2,6}), 129.0 (2C, Ph⁴), 128.8 (4C, Ph^{3,5}), 88.4 (10C, Cp), 1.5 (2C, NCCH₃).

¹H NMR: ebec 570; ¹³C{¹H} NMR: ebec 571; DEPT135: ebec 572.

$$[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-p-TolS})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{RuCp}](\text{PF}_6)_2 \text{ (29c)}$$


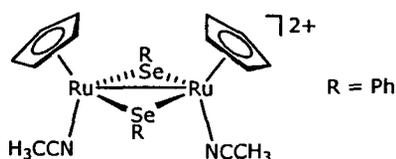
Eine Lösung von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (**1**) (400 mg, 0.921 mmol) und p-Tolyl-SS-p-Tolyl (152 mg, 0.553 mmol, 0.6 äq) in Nitromethan (5 mL) wurde 12 Stunden bei 50°C gerührt. Die dunkelbraune Lösung wurde zur Hälfte eingengt. Das Produkt wurde mit Et_2O gefällt, abgenutscht und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 425 mg (97%) rotbraunes Pulver; $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}_2\text{S}_2$ (MW: 950.747); 35.37% C, 3.18% H, 2.95% N.

^1H NMR (δ , CD_3NO_2 , 20°C): 7.30 \square 7.15 (m, 8H, p-Tol), 5.94 (s, 10H, Cp), 2.25 (s, 6H, CH_3), 1.36 (s, 6H, CH_3CN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CD_3NO_2 , 20 °C): 140.0 (2C, Tol¹), 131.0 (2C, NCCH_3), 130.7 (4C, Tol^{2,6}), 129.9 (2C, Ph⁴), 129.5 (4C, Ph^{3,5}), 88.2 (10C, Cp), 19.7 (2C, CH_3), 1.6 (2C, NCCH_3).

^1H NMR: ebec 591; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: ebec 589; DEPT135: ebec 590.

$$[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-PhSe})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{RuCp}](\text{PF}_6)_2 \text{ (30)}$$


Eine Lösung von $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (**1**) (100 mg, 0.230 mmol) und Ph-SeSe-Ph (43 mg, 0.138 mmol, 0.6 eq) in Aceton (5 mL) wurde 24 Stunden bei 50°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein braunes Pulver, das mit Et_2O (3 x 5 mL) gewaschen wurde. Der so erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

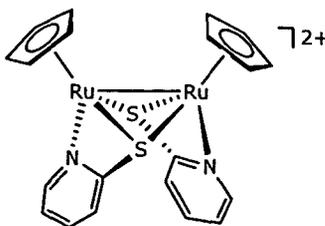
Ausbeute: 113 mg (97%) brauner Feststoff; $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}_2\text{Se}_2$ (MW: 1016.493); 30.72% C, 2.58% H, 2.76% N.

^1H NMR (δ , CD_3NO_2 , 20°C): 7.67 \square 7.25 (m, 10H, Ph), 5.86 (s, 10H, Cp), 1.29 (s, 6H, CH_3).
Anderes Isomer: 7.67 \square 7.25 (m, 10H, Ph), 5.63 (s, 10H, Cp), 1.85 (s, 6H, CH_3).

^1H NMR: ebec 163

3.4.7.2. Oxidative Addition von Di-(2-Pyridyl)-disulfid

[CpRu(μ -pyS)₂RuCp](PF₆)₂ (**31**)



Eine Lösung von [CpRu(CH₃CN)₃]PF₆ (**1**) (100 mg, 0.230 mmol) und Di-(2-Pyridyl)-disulfid (pySSpy) (26 mg, 0.120 mmol, 0.52 äq) in Nitromethan (5 mL) wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend am Vakuum zur Hälfte eingeeengt. Aus der dunkelbraunen Reaktionslösung wurden durch Etherdiffusion smaragdgrüne Kristalle erhalten. Hellrote Kristalle von [CpRu(IV)(pyS)₂]PF₆ (**5**), das als Nebenprodukt (< 3%) bei dieser Reaktion entsteht, bilden sich langsamer und sind leicht abzutrennen.

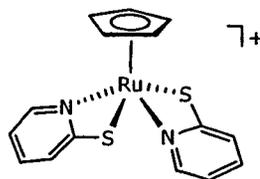
Ausbeute: 90 mg (93%) dunkelgrüner Feststoff; C₂₀H₁₈F₁₂N₂P₂Ru₂S₂ (MW: 842.564); 28.51% C, 2.15% H, 3.32% N.

¹H NMR (δ, acetone-d₆, 20°C): 7.74 (ddd, J_{HH} = 5.4 Hz, J_{HH} = 1.5 Hz, J_{HH} = 0.8 Hz, 2H, py⁶), 7.69 (dt, J_{HH} = 7.9 Hz, J_{HH} = 1.5 Hz, 2H, py⁴), 7.10 (ddd, J_{HH} = 8.1 Hz, J_{HH} = 1.3 Hz, J_{HH} = 0.8 Hz, 2H, py³), 6.89 (ddd, J_{HH} = 7.9 Hz, J_{HH} = 5.4 Hz, J_{HH} = 1.3 Hz, 2H, py⁵), 6.14 (s, 10H, Cp).

¹³C{¹H} NMR (δ, acetone-d₆, 20°C): 165.2 (2C, py²), 155.4 (2C, py⁶), 139.9 (2C, py⁴), 129.2 (2C, py³), 124.8 (2C, py⁵), 90.3 (10C, Cp).

¹H NMR: evab 730; ¹³C{¹H} NMR: evab 729.

[CpRu(IV)(μ -pyS)₂]PF₆ (**32**)



Eine Lösung von [CpRu(CH₃CN)₃]PF₆ (**1**) (100 mg, 0.230 mmol) und Di(2-Pyridyl)disulfid (pySSpy) (53 mg, 0.242 mmol, 1.05 äq) in Nitromethan (10 mL) wurde 4 Stunden bei bei 40°C an der Luft gerührt und anschließend am Vakuum zur Hälfte eingeeengt. Aus der dunkelbraunen Reaktionslösung wurden durch Etherdiffusion hellrote Kristalle von erhalten. [CpRu(μ -pyS)₂RuCp](PF₆)₂ (**4**), das als Nebenprodukt entsteht, ist durch Abtrennen der dunkelgrünen Kristalle leicht zu entfernen.

Ausbeute: 90 mg (74%) hellroter Feststoff; C₁₅H₁₃F₆N₂PRuS₂ (MW: 531.435); 33.90% C, 2.47% H, 5.27% N.

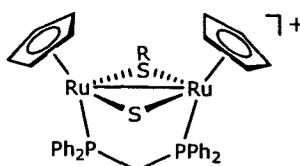
^1H NMR (δ , acetone- d_6 , 20°C): 8.58 (ddd, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H, py 6), 7.77 (tt, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, py 4), 7.09 (ddd, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, py 5), 7.03 (dt, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H, py 3), 6.39 (s, 5H, Cp).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , acetone- d_6 , 20°C): 176.5 (2C, py 2), 153.1 (2C, py 6), 138.6 (2C, py 4), 126.5 (2C, py 3), 119.2 (2C, py 5), 95.2 (5C, Cp).

^1H NMR: ebec 622; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: ebec 620; dept135: ebec 621.

3.4.7.3. Reaktion der Ru(III)/Ru(III)-Dimere mit Chelatliganden

[CpRu(μ -dppm)(μ -S)(μ -S-t-Bu)RuCp]PF $_6$ (**33**)



Eine Lösung von [CpRu(CH $_3$ CN)(μ -S-t-Bu) $_2$ (CH $_3$ CN)RuCp](PF $_6$) $_2$ (**29a**) (100 mg, 0.113 mmol) und dppm (48 mg, 0.124 mmol, 1.1 äq) in Nitromethan (5 mL) wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde am Vakuum eingeeengt, und das Produkt mit Et $_2$ O ausgefällt, abgenutscht und gewaschen (3 x 5 mL). Der rotbraune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 108 mg (97%); C $_{39}$ H $_{41}$ F $_6$ P $_3$ Ru $_2$ S $_2$ (MW: 982.94); 47.66% C, 4.20% H.

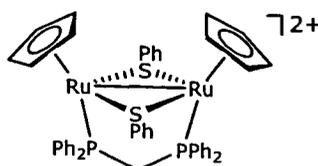
^1H NMR (δ , CD $_3$ NO $_2$, 20°C): 7.72 \square 7.20 (m, 20H, Ph), 5.55 (s, 10H, Cp), 2.75 \square 2.48 (m, 2H, CH $_2$), 1.52 (s, 9H, CH $_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CD $_3$ NO $_2$, 20 °C): 139.6 \square 127.8 (24C, Ph), 87.4 (10C, Cp), 79.8 (t, $J_{\text{PF}} = 1.9$ Hz, 1C, CH $_2$), 56.4 (1C, t-Bu), 32.4 (3C, CH $_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CD $_3$ NO $_2$, 20 °C): 44.7 (PPh $_2$), -144.1 ($J_{\text{PF}} = 708.4$ Hz, PF $_6$).

^1H NMR: evab 464; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: evab 462; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: evab 463.

[CpRu(μ -dppm)(μ -S-Ph) $_2$ RuCp](PF $_6$) $_2$ (**34a**)



Eine Lösung von [CpRu(CH $_3$ CN)(μ -SPh) $_2$ (CH $_3$ CN)RuCp](PF $_6$) $_2$ (**29b**) (100 mg, 0.108 mmol) und dppm (46 mg, 0.119 mmol, 1.1 äq) in Nitromethan (5 mL) wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde am Vakuum eingeeengt, und das Produkt mit Et $_2$ O

ausgefällt, abgenutscht und gewaschen (3 x 5 mL). Der rotbraune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 129 mg (98%) rotbrauner Feststoff; $C_{47}H_{42}F_{12}P_4Ru_2S_2$ (MW: 1225.00); 46.08% C, 3.46% H.

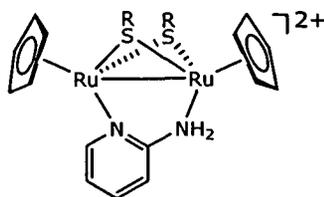
1H NMR (δ , CD_3NO_2 , 20 °C): 7.88 \square 7.24 (m, 30H, Ph), 5.23 (s, 10H, Cp), 3.22 (t, $J_{HP} = 11.3$ Hz, 2H, CH_2).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (δ , CD_3NO_2 , 20 °C): 144.4 \square 128.3 (36C, Ph), 95.1 (10C, Cp), 16.0 (t, $J_{PF} = 23.1$ Hz, 1C, CH_2).

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (δ , CD_3NO_2 , 20 °C): 36.6 (PPh_2), -144.7 ($J_{PF} = 719.5$ Hz, PF_6).

1H NMR: evab 498; $^{31}P\{^1H\}$ NMR: evab 499; $^{13}C\{^1H\}$ NMR: evab 507.

[CpRu(μ -apy)(μ -S-t-Bu) $_2$ RuCp](PF_6) $_2$ (**34b**)



Eine Lösung von [CpRu(CH_3CN)(μ -S-t-Bu) $_2$ (CH_3CN)RuCp](PF_6) $_2$ (**29a**) (100 mg, 0.113 mmol) und 2-Aminopyridin (apy) (12 mg, 0.124 mmol, 1.1 äq) in Nitromethan (5 mL) wurde 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde am Hochvakuum zur Hälfte eingengt. Das Produkt mit Ether gefällt, abgenutscht und gewaschen.

Ausbeute: 95 mg (94%) brauner Feststoff; $C_{23}H_{34}F_{12}N_2P_2Ru_2S_2$ (MW: 894.74); 30.88% C, 3.83% H, 3.13% N.

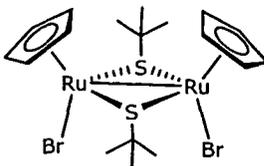
1H NMR (δ , CD_3NO_2 , 20 °C): 7.91 \square 7.78 (m, 2H, NH_2), 7.43 (ddd, $J_{HH} = 6.4$ Hz, $J_{HH} = 1.7$ Hz, $J_{HH} = 0.7$ Hz, 1H, apy⁶), 6.64 (ddd, $J_{HH} = 8.6$ Hz, $J_{HH} = 6.4$ Hz, $J_{HH} = 1.7$ Hz, 1H, apy⁴), 5.92 (ddd, $J_{HH} = 8.6$ Hz, $J_{HH} = 1.5$ Hz, $J_{HH} = 0.7$ Hz, 1H, apy³), 5.54 (dt, $J_{HH} = 6.4$ Hz, $J_{HH} = 1.4$ Hz, 1H, apy⁵), 5.47 (s, 5H, Cp), 5.39 (s, 5H, Cp), 1.29 (s, 18H, CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (δ , CD_3NO_2 , 20 °C): 162.3 (1C, apy²), 152.7 (1C, apy⁶), 132.6 (1C, apy⁴), 112.5 (1C, apy³), 104.3 (1C, apy⁵), 88.9 (5C, Cp), 84.9 (5C, Cp), 52.4 (2C, t-Bu), 29.9 (6C, CH_3).

1H NMR: evab 407; $^{13}C\{^1H\}$ NMR: evab 406.

3.4.7.4. Neutrale Ru(III)/Ru(III)-Dimere

[CpRuBr(μ -t-BuS)₂BrRuCp] (**35a**)



Eine Lösung von [CpRu(CH₃CN)(μ -S-t-Bu)₂(CH₃CN)RuCp](PF₆)₂ (**29a**) (100 mg, 0.113 mmol) und KBr (100 mg, 0.840 mmol, 7.5 äq) in Nitromethan (10 mL) wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur in einer Phirole gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein braunes Pulver, das in CH₂Cl₂ (10 mL) aufgenommen wurde. Nach Abfiltrieren der Salze wurde die Lösung eingeeengt und das Produkt mittels Etherdiffusion kristallisiert.

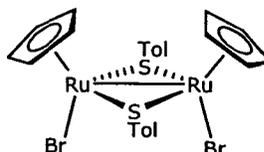
Ausbeute: 45 mg (59%) braune Kristalle; C₁₈H₂₈Br₂Ru₂S₂ (MW: 670.50); 32.24% C, 4.21% H.

¹H NMR (δ , CD₃NO₂, 20 °C): 5.48 (s, 10H, Cp), 1.42 (s, 18H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₃NO₂, 20 °C): 88.0 (10C, Cp), 54.4 (2C, t-Bu), 31.8 (6C, CH₃).

¹H NMR: ebec 130; ¹³C{¹H} NMR: ebec 133.

[CpRuBr(μ -Sp-Tol)₂BrRuCp]PF₆ (**35b**)



Eine Lösung von [CpRu(CH₃CN)(μ -Sp-Tolyl)₂(CH₃CN)RuCp](PF₆)₂ (**29c**) (100 mg, 0.105 mmol) und KBr (100 mg, 0.840 mmol, 8 äq) in Nitromethan (10 mL) wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur in einer Phirole gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein braunes Pulver, das in CH₂Cl₂ (10 mL) aufgenommen wurde. Nach Abfiltrieren der Salze wurde die Lösung eingeeengt und das Produkt mittels Etherdiffusion kristallisiert.

Ausbeute: 57 mg (73%) rotbrauner Feststoff; C₂₄H₃₂Br₂Ru₂S₂ (MW: 738.522); 39.24% C, 3.28% H.

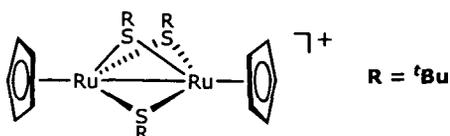
¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20 °C): 7.35 (d, J_{HH} = 8.4 Hz, 4H, p-Tol), 7.29 (d, J_{HH} = 8.4 Hz, 4H, p-Tol), 5.03 (s, 10H, Cp), 2.41 (s, 6H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20 °C): 142.9 (2C, p-Tol¹), 142.4 (2C, p-Tol⁴), 131.5 (4C, p-Tol^{2,6}), 130.4 (4C, p-Tol^{3,5}), 82.8 (10C, Cp), 21.1 (2C, CH₃).

¹H NMR: ebec 625; ¹³C{¹H} NMR: ebec 626; dept135: ebec 627.

3.4.7.5. Dreifach Thiolat-gebrückte Ru(III)/Ru(III)-Dimere

[CpRu(μ -t-BuS)₃RuCp]PF₆ (**36a**, **37a**)



Eine Lösung von [CpRu(CH₃CN)(μ -S-t-Bu)₂(CH₃CN)RuCp](PF₆)₂ (**29a**) (100 mg, 0.113 mmol) und t-Bu-SH (15.4 μ L, 0.136 mmol, 1.2 äq) in Nitromethan (5 mL) wurde 24 Stunden bei 50°C gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde am Hochvakuum zur Hälfte eingeeengt. Durch Etherdiffusion wurden daraus rotbraune Kristalle erhalten. Mittels Kristallstrukturanalyse konnte das symmetrische Isomer charakterisiert werden. Beim Auflösen dieser Kristalle lagert sich diese Verbindung teilweise in das unsymmetrische Isomer um.

Ausbeute: 60 mg (71%); C₂₂H₃₇F₆PRu₂S₃ (MW: 744.84); 35.48% C, 5.01% H.

symmetrisches Isomer (**36a**)

¹H NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 5.76 (s, 10H, Cp), 1.29 (s, 27H, CH₃).

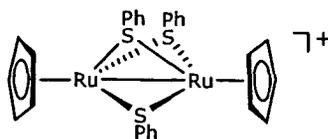
¹³C{¹H} NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 81.6 (10C, Cp), 53.4 (3C, t-Bu), 29.4 (9C, CH₃).

asymmetrisches Isomer (**37a**)

¹H NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 5.66 (s, 10H, Cp), 1.41 (s, 3H, CH₃), 1.37 (s, 3H, CH₃), 1.04 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 81.3 (10C, Cp), nicht beobachtet (3C, t-Bu), 33.5 (3C, CH₃), 28.7 (3C, CH₃), 28.5 (2C, CH₃).

¹H NMR: evab 160; ¹³C{¹H} NMR: evab 159.

[CpRu(μ -PhS)₃RuCp]PF₆ (**36b**, **37b**)

Eine Lösung von [CpRu(CH₃CN)(μ -S-Ph)₂(CH₃CN)RuCp](PF₆)₂ (**29b**) (100 mg, 0.108 mmol) und Thiophenol (13.4 μ L, 0.130 mmol, 1.2 äq) in Nitromethan (5 mL) wurde 24 Stunden bei 50°C gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde am Hochvakuum zur Hälfte eingengt, und das Produkt mit Ether gefällt, gewaschen und getrocknet. In Lösung liegen zwei Isomere im Verhältnis 7:3 vor.

Ausbeute: 73 mg (90.7%) rotbrauner Feststoff; C₂₈H₂₅F₆PRu₂S₃ (MW: 804.81); 41.79% C, 3.85% H.

Isomerengemisch

¹H NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 7.70 \square 7.05(m, 18H, Ph), 5.65, 5.41 (2s, 10H, Cp).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₃NO₂, 20 °C): 145.2, 143.4 138.7 (3C, Ph¹), 135.3 \square 127.0 (15C, Ph), 85.7, 85.4 (10C, Cp).

¹H NMR: ebec 598; ¹³C{¹H} NMR: ebec 599; dept135: ebec 600.

4. Anhang

4.1. Abkürzungen

AN	Acetonitril
apy	Aminopyridin
Bu	Butyl
CCDC	Cambridge Structural Database
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CHCl ₃	Chloroform
COD	1,5-Cycloctadien
COSY	COrelated Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
Cp ⁺	(Pentamethyl)cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer
DFT	DichteFunktionalTheorie
dppe	Diphenylphosphinoethan
de	Diastereomeren-Überschuss
dppm	Diphenylphosphinomethan
ECP	Electronic Core Potential
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
Fc	Ferrocenyl
GIAO	Gauge-Independent Atom Orbitals
HMBC	Heteronuclear MultiBond Correlation
HSQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation
Kp	Siedepunkt
MeOH	Methanol
MW	Molekulargewicht
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
py	Pyridyl
pySSpy	Di-(2-Pyridyl)-disulfid
Tol	Tolyl
THF	Tetrahydrofuran
Xyl	Xylol

4.2. Kristallographische Daten

	8	10	11	17
formula	C ₂₈ H ₃₂ F ₆ P ₂ Ru	C ₃₃ H ₃₄ F ₆ PRuSb	C ₃₃ H ₃₃ RuSb	C ₁₄ H ₂₂ ClF ₆ N ₂ PRu
fw	645.57	798.39	652.41	499.83
cryst.size, mm	0.19 x 0.41 x 0.56	0.03 x 0.42 x 0.70	0.14 x 0.12 x 0.10	0.60 x 0.12 x 0.10
space group	P2 ₁ /n	P2 ₁	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /n
a, Å	10.3404(4)	9.873(5)	9.796(3)	9.214(6)
b, Å	18.0516(7)	15.377(7)	15.368(5)	10.791(8)
c, Å	30.4654(12)	10.230(5)	18.601(6)	20.476(14)
α, deg	90	90	90	90
β, deg	91.3020(10)	93.39(2)	101.82(1)	92.57(3)
γ, deg	90	90	90	90
V, Å ³	5685.2(4)	1550.4(13)	2741(2)	173(2)
Z	8	2	4	4
ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.518	1.710	1.520	1.632
T, K	300(2)	223(2)	297(2)	173(2)
μ, mm ⁻¹ (Mo Kα)	0.720	1.468	1.107	1.033
F(000)	2650.720	792	1912	1000
abs. corr.	multi scan	multi scan	multi scan	multi scan
θ _{max} , deg	25	27	30	18.85
no. of rflns measd	58429	22188	10425	1142
no. of unique rflns	10025	6728	6801	1142
no. of rflns I > 2σ(I)	7846	6427	3560	1142
no. of params	677	385	487	265
R ₁ (I > 2σ(I)) ^[a]	0.0935	0.0401	0.056	0.0587
R ₁ (all data)	0.1092	0.0438	0.124	0.0942
wR ₂ (all data)	0.3084	0.1016	0.150	0.1137
Diff.Four.peaks min/max, eÅ ⁻³	-1.673/1.115	-1.281/2.217	-0.82/0.79	-0.407/0.305

	18	23a · (CH ₃) ₂ CO	26a	29a
formula	C ₁₈ H ₃₀ F ₆ N ₃ OPRu	C ₄₆ H ₄₂ F ₆ OP ₂ Ru	C ₂₀ H ₁₈ BrFeOP	C ₂₂ H ₃₄ F ₁₂ N ₂ P ₂ Ru ₂ S 2
fw	550.49	887.81	441.07	882.71
cryst.size, mm	0.08 x 0.36 x 0.45	0.40 x 0.30 x 0.20	0.45 x 0.23 x 0.12	0.40 x 0.20 x 0.10
space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C2/m (no. 12)
a, Å	7.4387(9)	13.927(2)	7.794(2)	18.059(3)
b, Å	10.9305(14)	15.616(3)	14.833(5)	11.458(2)
c, Å	29.486(4)	19.552(3)	15.609(5)	17.789(3)
α, deg	90	90	90	90
β, deg	92.989(4)	105.736(3)	90	115.86(1)
γ, deg	90	90	90	90
V, Å ³	2394.2(5)	4093.1(12)	1804.4(10)	3312.3(10)
Z	4	4	4	4
ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.527	1.441	1.624	1.770
T, K	173(2)	150(2)	173(2)	297(2)
μ, mm ⁻¹ (Mo Kα)	0.781	0.523	3.142	1.219
F(000)	1120	1816	888	1752
abs. corr.	multi scan	multi scan	multi scan	multi scan
θ _{max} , deg	27	30	27	27
no. of rflns measd	4148	32693	20524	19993
no. of unique rflns	3076	11547	3935	3792
no. of rflns I > 2σ(I)	4148	11547	3935	2908
no. of params	277	534	235	220
R ₁ (I > 2σ(I)) ^[a]	0.453	0.0316	0.0514	0.0393
R ₁ (all data)	0.650	0.0458	0.0851	0.0564
wR ₂ (all data)	0.1155	0.0809	0.1219	0.1214
Diff.Four.peaks min/max, eÅ ⁻³	-0.359/0.629	-0.455/0.550	-0.414/0.651	-0.56/0.74

	29b·solv	30·solv	31	32
formula	C ₂₆ H ₂₆ F ₁₂ N ₂ P ₂ Ru ₂ S ₂	C ₂₆ H ₂₆ F ₁₂ N ₂ P ₂ Ru ₂ S ₂ e ₂	C ₂₀ H ₁₈ F ₁₂ N ₂ P ₂ Ru ₂ S ₂	C ₁₅ H ₁₃ F ₆ N ₂ PRuS ₂
fw	922.69	1016.49	842.56	531.43
cryst.size, mm	0.80 x 0.42 x 0.33	0.60 x 0.35 x 0.30	0.50 x 0.4 x 0.04	0.45 x 0.25 x 0.17
space group	P2 ₁ /n (no. 14)	P2 ₁ /n (no. 14)	P2 ₁ /c (no. 14)	P2 ₁ /n (no. 14)
a, Å	12.821(1)	12.795(1)	10.619(3)	10.9202(6)
b, Å	23.404(1)	23.949(2)	17.964(5)	12.6724(6)
c, Å	12.999(1)	13.028(1)	14.408(4)	13.6300(7)
α, deg	90	90	90	90
β, deg	108.287(1)	107.436(2)	100.74(1)	104.500(1)
γ, deg	90	90	90	90
V, Å ³	3703.3(3)	3808.7(4)	2700(1)	1826.1(2)
Z	4	4	4	4
ρ _{calc.} , g cm ⁻³	1.655	1.773	2.073	1.933
T, K	173(2)	173(2)	297(2)	173(2)
μ, mm ⁻¹ (Mo Kα)	1.095	2.866	1.491	1.236
F(000)	1816	1960	1640	1048
abs. corr.	multi scan	multi scan	multi scan	multi scan
θ _{max} , deg	30	27	30	30
no. of rflns measd	54553	45906	32582	25236
no. of unique rflns	10705	8289	7756	5297
no. of rflns I > 2σ(I)	9489	7260	5811	4922
no. of params	417	417	377	244
R ₁ (I > 2σ(I)) ^[a]	0.0367	0.0373	0.0443	0.0311
R ₁ (all data)	0.0423	0.0421	0.0656	0.0341
wR ₂ (all data)	0.0923	0.0974	0.1239	0.0777
Diff.Four.peaks min/max, eÅ ⁻³	-0.75/1.33	-0.85/1.64	-0.89/1.12	-0.39/1.08

	33·2(CH ₃) ₂ CO	35a·solv	36a	38
formula	C ₁₈ H ₂₈ Br ₂ Ru ₂ S ₂	C ₄₅ H ₅₃ F ₆ O ₂ P ₃ Ru ₂ S ₂	C ₂₂ H ₃₇ F ₆ PRu ₂ S ₃	
fw	670.48	1099.04	744.81	
cryst.size, mm	0.40 x 0.20 x 0.15	0.62 x 0.46 x 0.32	0.50 x 0.40 x 0.34	
space group	Pccn (no. 56)	P $\bar{1}$ (no. 2)	P6 ₃ /m (no. 176)	
a, Å	16.422(2)	13.198(3)	9.837(1)	
b, Å	13.2400(18)	13.821(3)	9.837(1)	
c, Å	13.4443(18)	14.347(4)	16.029(4)	
α, deg	90	112.85(1)	90	
β, deg	90	91.94(1)	90	
γ, deg	90	104.15(2)	120	
V, Å ³	2923.1(7)	2314.1(10)	1343.4(4)	
Z	4	2	2	
ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.524	1.577	1.841	
T, K	100(2)	173(2)	173(2)	
μ, mm ⁻¹ (Mo Kα)	3.909	0.907	1.470	
F(000)	1304	1116	748	
abs. corr.	multi scan	multi scan	multi scan	
θ _{max} , deg	28.4	30	28.3	
no. of rflns measd	19615	55383	15355	
no. of unique rflns	3522	13331	1150	
no. of rflns I > 2σ(I)	3287	11639	1049	
no. of params	109	546	95	
R ₁ (I > 2σ(I)) ^[a]	0.0426	0.0241	0.0211	
R ₁ (all data)	0.0451	0.0306	0.0244	
wR ₂ (all data)	0.1003	0.0621	0.0474	
Diff.Four.peaks min/max, eÅ ⁻³	-1.68/1.12	-0.52/0.83	-0.65/0.52	

$$^{[a]} R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/4}$$

DI Eva Becker
Volksbadgasse 46-48
A-2700 Wiener Neustadt

Telefon: 0043-1-58801-15340
Fax 0043-1-58801-16299
E-mail
ebecker@mail.zserv.tuwien.ac.at

Eva Becker

Persönliche Informationen

Nationalität: Österreich
geboren am 19. 5. 1972 in Wien
Sprachkenntnisse: Englisch (fließend), Französisch, Ungarisch
Familienstand: ledig

Ausbildung

Dissertation am Institut für Angewandte Synthesechemie, Juli 2001 – Oktober 2003
Vertragsassistent am Institut seit September 2001
2. Diplomprüfung (mit Auszeichnung), Juni 2001
Diplomarbeit "Halbsandwich Ruthenium Arsin-, Stibin- und Bismuthinkomplexe: Synthesemöglichkeiten und Reaktivitätsuntersuchungen", Institut für Anorganische Chemie/Abteilung für Metallorganische Chemie
Diplomprüfung, Jänner 2001
Studium Technische Chemie, Studienzweig Organische Chemie und Technologie, Oktober 1990
Matura (mit Auszeichnung), Juni 1990
Neusprachliches Gynasium, 1982-1990

Publikationen

„Facile S-S Bond Activation of Alkyl and Aryl Disulfides by [RuCp(CH₃CN)₃]⁺: Formation of Dinuclear Ru(III)-Ru(III) Complexes with Bridging Thiolate Ligands“, Becker, Eva; Mereiter, Kurt; Schmid, Roland; Kirchner, Karl *Organometallics* **2004**, *23*, 2876-2883.

„Novel [2+2+1] Cyclotrimerization of Alkynes Mediated by Bidentate Cyclopentadienyl-Phosphine Ruthenium Complexes“, Becker, Eva; Mereiter, Kurt; Puchberger, Michael; Schmid, Roland; Kirchner, Karl; Doppiu, Angelino; Salzer, Albrecht *Organometallics* **2003**, *22*, 3164-3170.

„Metallacyclopentatriene-Butadienyl Carbene Rearrangement in the Oxidative Coupling of Alkynes Mediated by [RuCp(SbR₃)(CH₃CN)₂]⁺ (R = Ph, n-Bu)“ Becker, Eva; Mereiter, Kurt; Puchberger, Michael; Schmid, Roland; Kirchner, Karl *Organometallics* **2003**, *22*, 2124-2133.

„Synthesis, characterization, and reactivity of half-sandwich Ru(II) complexes containing phosphine, arsine, stibine, and bismuthine ligands“ Becker, Eva; Slugovc, Christian; Ruba, Eva; Standfest-Hauser, Christina; Mereiter, Kurt; Schmid, Roland; Kirchner, Karl *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *649*, 55-63.

“Facile Rearrangement of Metallacyclopentatrienes to Butadienyl Carbenes by a 1,2-Hydrogen Shift“ Becker, Eva; Rueba, Eva; Mereiter, Kurt; Schmid, Roland; Kirchner, Karl *Organometallics* **2001**, *20*, 3851-3853.