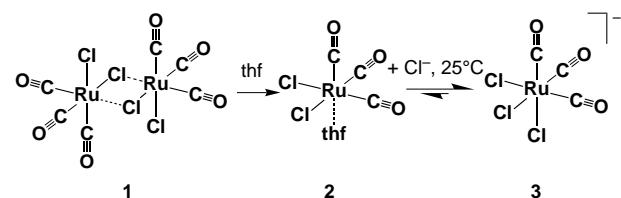


## Reaktionen eines transienten Carbonyl(chloro)(hydrido)ruthenium(II)-Komplexes mit Ethylen, Alkinen und CO; Chemie des neuen Anions $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_5]^{-*}$

Matthieu Faure, Luc Maurette, Bruno Donnadieu und Guy Lavigne\*

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Trotz des großen Interesses an Halogenidsalzen als Promotoren für C-C-Verknüpfungen,<sup>[1-4]</sup> ist wenig über die Reaktivität einfacher Carbonyl(halogeno)ruthenium(II)-Komplexe wie den ineinander überführbaren Spezies **1-3** bekannt (Schema 1).<sup>[5]</sup> Es konnte bereits gezeigt werden, daß



Schema 1.

$[(\text{PPN})_2\text{N}][\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  ([PPN]-3) als Katalysatorvorstufe für die Hydroveresterung von Ethylen mit Alkylformiaten dient.<sup>[3d,e]</sup> Fabre et al.<sup>[6]</sup> machten die interessante Beobachtung, daß dabei der neuartige und doch sehr einfache Alkyl(carbonyl)(chloro)ruthenium(II)-Komplex [PPN]-**4a** im

Reaktor entsteht. Diese Spezies halten wir für denjenigen Zustand, in dem sich der Katalysator im Gleichgewicht befindet (resting state).

In der Annahme, daß **4a** durch Insertion von Ethylen in eine Ru-H-Bindung einer Hydridovorstufe entsteht, waren wir daran interessiert, eine rationale Synthese einer solchen Spezies in Abwesenheit von Formiat zu entwickeln und in nachfolgenden Schritten zu untersuchen, ob dieser Komplex geeignet ist, Insertionsreaktionen mit repräsentativen ungesättigten organischen Substraten einzugehen. Der gewählte Ansatz (Schema 2) beruht zum Teil auf dem Prinzip des Wassergasgleichgewichts.<sup>[7]</sup>

Versetzt man eine Lösung von **2** in 2-Methoxyethanol bei 25 °C mit einem Äquivalent KOH (1M in MeOH), bildet sich sofort das Hydroxycarbonyladdukt  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]^{-*}$ .

[\*] Dr. G. Lavigne, Dipl.-Chem. M. Faure,

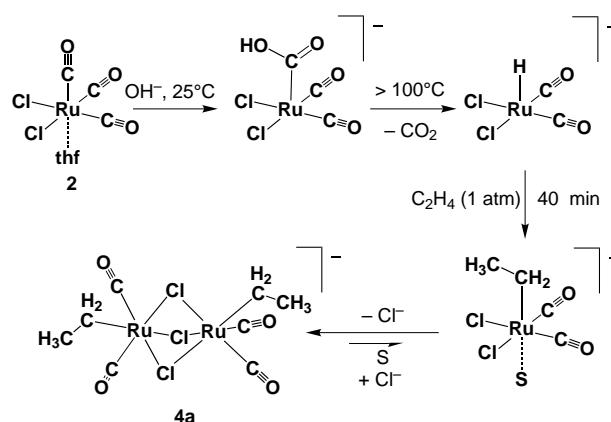
Dipl.-Chem. L. Maurette, Dr. B. Donnadieu

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS associé à l'Université Paul Sabatier et à l'Institut National Polytechnique 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 4 (Frankreich)

Fax: (+33) 561553003

E-mail: lavigne@lcc-toulouse.fr

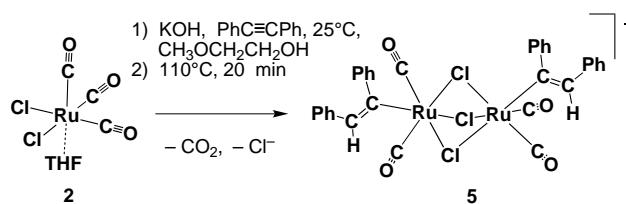
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CNRS unterstützt. Wir danken Prof. Herbert D. Kaesz, Prof. John Bradley und Dr. Noël Lugan für hilfreiche Diskussionen.



Schema 2. Synthesestrategie für den Ethylkomplex **4a**. S = Lösungsmittel.

$\text{OH}]^{-*}$ .<sup>[8]</sup> Dessen Decarboxylierung bei 100–110 °C im Ethylenstrom (1 atm) führt innerhalb von 40 min in quantitativer spektroskopischer Ausbeute zu **4a** (Schema 2).<sup>[9]</sup> Anhand des Verschwindens der charakteristischen IR-Absorption der  $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ -Gruppe bei  $1527 \text{ cm}^{-1}$  läßt sich der Reaktionsfortschritt leicht verfolgen. Die intermediäre, schwer faßbare Hydridospezies „ $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{H}]^{-*}$ “ kann in Gegenwart des Olefins nicht beobachtet werden, während das einkernige, solvensstabilisierte Alkylintermediat nur in Dimethylformamid nachgewiesen werden kann. Die beobachtete Dimerisierung, bei der ein Halogenoligand abgespalten wird, scheint den Grad der Unsättigung des 16-Elektronen-Organometallfragments zu vermindern und den Überschuß an negativer Ladung zu verringern. Der Komplex kann in 60–70 % Ausbeute als PPN-Salz umkristallisiert werden. Die vorliegende Synthese ist deutlich milder und schneller als die ursprüngliche Route, wo als Hydridquelle ein Alkylformiat diente.<sup>[6]</sup>

Die Reaktionsfolge von Schema 2 kann auf eine Vielzahl anderer Olefine angewendet werden;<sup>[10]</sup> daher interessierte uns, ob sie sich auch auf Alkine übertragen läßt. Durch thermisch induzierte Decarboxylierung bei 100–110 °C in Gegenwart eines Äquivalents an Diphenylacetylen bildet sich in 20 min der Alkenylkomplex **5** (Schema 3). Er wurde in



Schema 3.

78 % Ausbeute als PPN-Salz isoliert. Die dimere anionische Einheit in [PPN]-**5** (Abbildung 1)<sup>[11]</sup> besteht aus zwei flächenverknüpften Oktaedern (*gauche*-Isomer).

Mit dem Ziel, das instabile Hydridointermediat in Abwesenheit von Olefin- oder Acetylsubstraten abzufangen, decarboxylierten wir das Hydroxycarbonyladdukt bei 85 °C im CO-Strom. Dabei entstand  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  **6** in quantitativer Ausbeute, welches sich in Form orangefarbener Kristalle

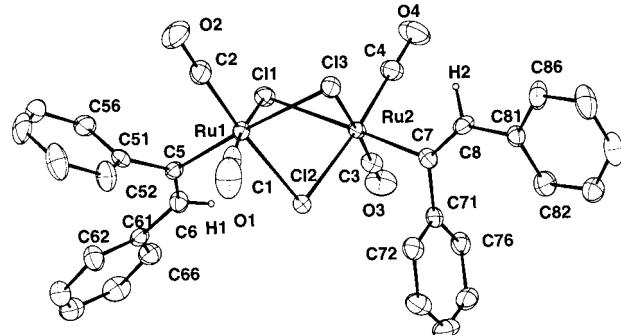
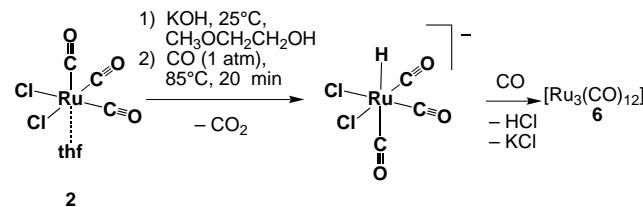


Abbildung 1. Perspektivische Darstellung der anionischen Einheit des Alkenylkomplexes [PPN]-5. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1-Ru2 3.2585(4), Ru1-Cl1 2.445(1), Ru1-Cl2 2.450(1), Ru1-C1 1.842(4), Ru1-C2 1.833(4), Ru1-C5 2.086(4), Ru2-Cl1 2.576(1), Ru2-Cl2 2.470(1), Ru2-Cl2 2.450(1), Ru2-C2 1.837(4), Ru2-C4 1.822(4), Ru2-C7 2.096(4), C5-C6 1.338(6), C7-C8 1.336(6); Ru1-C5-C6 119.1(3), Ru2-C7-C8 121.4(3).

(97 % Ausbeute) an der Glaswand des Reaktionsgefäßes abschied (Schema 4). Die Reduktion von Ru<sup>II</sup> zu Ru<sup>0</sup> kann mit einer reduktiven Eliminierung von HCl aus der instabilen Hydridospezies „K[Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>H]“ erklärt werden. Deren Acidität hat seine Ursache darin, daß sich Halogenoliganden

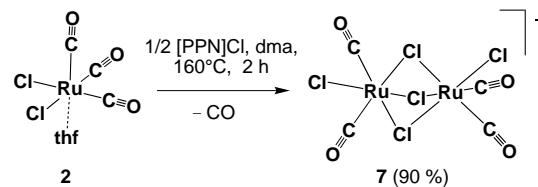


Schema 4.

als Brønsted-Basen verhalten, wenn die Koordinationsphäre von Ruthenium gesättigt ist, was ursprünglich von Caulton et al. bei verwandten Chlorophosphoran-Ru<sup>II</sup>-Komplexen festgestellt wurde.<sup>[12]</sup> Ein Beweis für die Entwicklung von HCl unter unseren Reaktionsbedingungen wurde durch das Einleiten des Gasstromes in eine wäßrige AgNO<sub>3</sub>-Lösung im Überdruckventil (Blasenzähler) am oberen Ende des Rückflußkühlers erhalten.

Wegen der sehr schlechten Löslichkeit von [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] in 2-Methoxyethanol ist die Reaktionslösung am Ende der Experiments nahezu farblos, da sie nur KCl enthält.<sup>[13]</sup> Bezeichnenderweise kann bei dieser Synthese direkt von kommerziell erhältlichem RuCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O ausgegangen werden, wobei nahezu die gleiche Effizienz bei einer Eintopfreaktion mit zwei Reaktionsschritten (a) Umsetzung von RuCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O mit CO (1 atm) bei 125 °C (2 h) zur Bildung der Carbonylchlorospezies (erkennbar an der charakteristischen gelben Farbe) und b) Zugabe von KOH in CO-Atmosphäre (bei 25 °C), gefolgt von einer Decarboxylierung bei 85 °C (20 min) unter CO-Druck erhalten wird. Die Kristalle von [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (80–90 % Ausbeute) können dann durch einfaches Filtrieren isoliert werden. Im Vergleich dazu ist die bekannte Methode mit Zink als Halogenidacceptor<sup>[14]</sup> weniger effizient (50–60 % Ausbeute) und dauert 12 h ohne Berücksichtigung der notwendigen Aufarbeitung zur Abtrennung und Umkristallisation des Produkts.

Angesichts der Neigung von Chlororutheniumkomplexen zur Bildung flächenverknüpfter bioktaedrischer Strukturen<sup>[12, 15]</sup> erstaunt es, daß noch nie über das hypothetische binäre Carbonylchlorokomplexanion [Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>–</sup> 7 berichtet wurde, während der dianionische Komplex [Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> 8 durch thermische Decarbonylierung von **1** oder **2** in Gegenwart eines Äquivalents an Halogenidion pro Rutheniumeinheit einfach zugänglich ist.<sup>[16]</sup> Wir haben nun eine Syntheseroute zu **7** gefunden: Es ist (als [PPN]-Salz) durch thermische Decarbonylierung von **2** in Dimethylacetamid (dma) in Gegenwart von [PPN]Cl einfach zu erhalten (Schema 5).



Schema 5.

Abbildung 2 zeigt die Struktur von **7** im Kristall.<sup>[17]</sup> Der Komplex weist eine flächenverknüpfte bioktaedrische Struktur auf und fällt wieder ausschließlich als *gauche*-Isomer an,

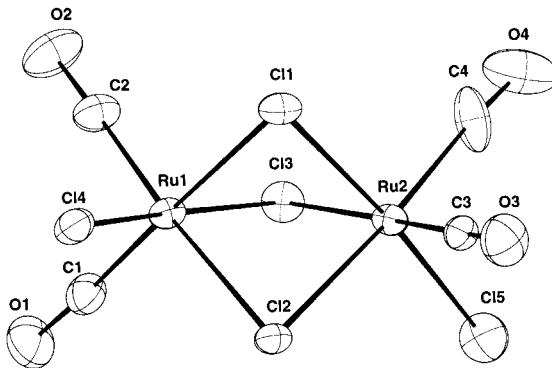
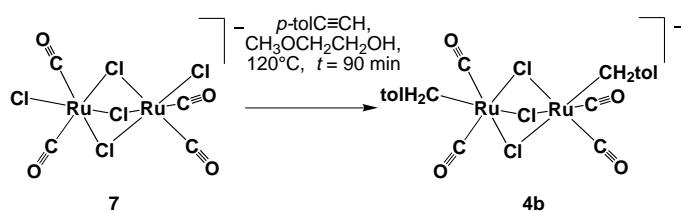


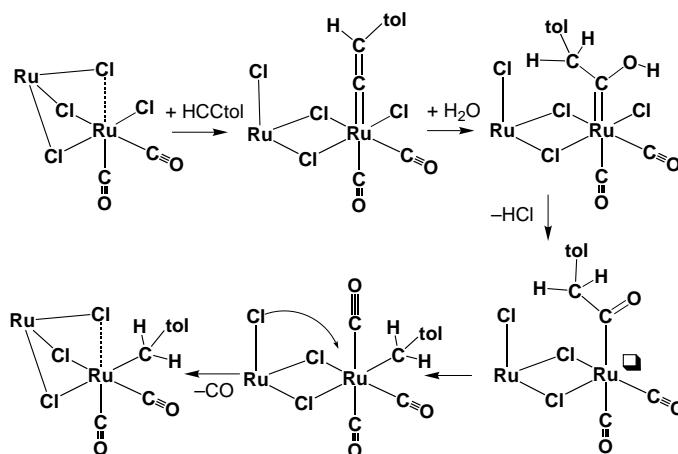
Abbildung 2. Perspektivische Darstellung der anionischen Einheit des Carbonylchlorokomplexes [PPN]-7. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ru1-Ru2 3.1757(6), Ru1-Cl1 2.470(1), Ru1-Cl2 2.458(1), Ru1-C1 1.834(6), Ru1-C2 1.854(6), Ru1-Cl4 2.361(1), Ru2-Cl1 2.436(1), Ru2-Cl2 2.456(1), Ru2-Cl2 2.464(1), Ru2-Cl5 2.395(2), Ru2-C2 1.876(6), Ru2-C4 1.920(7).

wie aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum hervorgeht. Bedenkt man, daß der bekannte Carbonylchlorokomplex [Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>[5c]</sup> nur als Polymer mit undefinierter Struktur existiert, so liegt mit **7** die einfachste Assoziation zweier neutraler 14-Elektronen-„Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>“-Einheiten vor, die nur schwach durch ein zusätzliches Halogenidion stabilisiert ist. Mit solch einem einfachen hydridfreien Carbonylchloro-Ru<sup>II</sup>-Prototyp in Händen, erwarteten wir, daß terminale Alkine in Form von Vinylidenen aktiviert werden.<sup>[18]</sup> Statt dessen führt die Reaktion des PPN-Salzes von **7** mit *para*-Tolylacetylen (*p*-tolC≡C) in 2-Methoxyethanol ausschließlich zum Alkylderivat [PPN]-**4b** (Schema 6), welches in quantitativer spektroskopischer Ausbeute anfällt und nach Reinigung als Öl in 58 % isoliert wurde. Eine derartige Spaltung der C-C-Dreifachbindung des



Schema 6.

Alkins kann mit der bekannten Reaktion von Vinylidenkomplexen mit Wasser erklärt werden.<sup>[19]</sup> Schema 7 zeigt die vorgeschlagene zu **4b** führende Reaktionssequenz.

Schema 7. Vorgeschlagener Reaktionsverlauf zum Alkylkomplex **4b**.  
tol = *p*-Tolyl. □ steht für eine freie Koordinationsstelle.

Bei der Reaktion von [PPN]-**7** mit Trimethylsilylacetylen entsteht glatt das Methylderivat  $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2]$  ([PPN]-**4c**),<sup>[20]</sup> welches erstmals in Form reiner Kristalle in 65% Ausbeute erhalten und spektroskopisch sowie röntgenographisch vollständig charakterisiert wurde.<sup>[21]</sup> Bezeichnenderweise konnten auch die Acetylidkomplexe  $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_4(\text{CCH})_2]$  ([PPN]-**9a**) und  $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_4(\text{CCSiMe}_3)_2]$  ([PPN]-**9b**, in Spuren) massenspektrometrisch nachgewiesen werden, wenn die Reaktion unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser in einem aprotischen Lösungsmittel wie Dioxan durchgeführt wurde. Es wurde bereits über die Bildung eines Rutheniumacetylids ( $[\text{Ru}]\text{-CCH}$ ) nach Aktivierung von Trimethylsilylacetylen durch einen Chloro-Rutheniumkomplex unter Eliminierung von  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$  berichtet.<sup>[22]</sup> Durch Hydratisierung von **9a** entsteht hier wahrscheinlich ein  $\alpha$ -Hydroxyvinylintermediat ( $[\text{Ru}]\text{-C(OH)=CH}_2$ ), das zum Acylkomplex ( $[\text{Ru}]\text{-C(O)=CH}_3$ ) isomerisiert, aus dem der Methylkomplex **4c** durch Decarbonylierung hervorgeht.

Die hier beobachteten, einfachen Umsetzungen terminaler Alkine können also durch die Existenz von intermediären, hochaktiven Vinylidenkomplexen erklärt werden, die keine elektronische Stabilisierung aufweisen und deren  $\alpha$ -Kohlenstoffatom sterisch nicht abgeschirmt ist. Die nächste Herausforderung wird darin bestehen, solche Intermediate zu isolieren und ihr Anwendungspotential in der organischen Synthese zu untersuchen.<sup>[23]</sup>

## Experimentelles

**2** (Optimierung der Synthese nach Lit. [5a]): Eine Lösung von  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (5 g) in 2-Methoxyethanol (100 mL) wurde bei 125°C 3 h und danach bei 25°C 7 h mit CO (1 atm) umgesetzt, wobei eine schwach gelbe Lösung von **1** entsteht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum (50°C) wurde der Rückstand in heißem THF (30 mL) aufgenommen, woraus **2** bei  $-30^\circ\text{C}$  zu weißen Nadeln umkristallisiert wurde (4.24 g, 70%). IR:  $\tilde{\nu} = 2115$  (vs),  $2035\text{ cm}^{-1}$  (vs). Durch eine zweite Kristallisation aus dem eingeengten Filtrat wurden die Ausbeute an **2** auf bis zu 89% erhöht. Den Ergebnissen von Röntgenstreuungsuntersuchungen handelt es sich um das *fac*-Isomer.

Standardlösungen des Hydroxycarbonyladdukts  $\text{K}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\{\text{C}(\text{O})\text{-OH}\}]$  (IR:  $\tilde{\nu} = 2048$  (s), 1981 (vs), 1647 (m),  $1527\text{ cm}^{-1}$  (ms)) wurden aus **2** (500 mg, 1.52 mmol) in 2-Methoxyethanol (25 mL) durch Zugabe von 1.5 mL einer 1M KOH-Lösung in MeOH hergestellt.

[PPN]-**4a**: In eine frisch bereitete, erhitzte (100–110°C) Lösung des Hydroxycarbonyladdukts wurde Ethylen eingeleitet. Die Bildung von K-**2** wurde spektroskopisch verfolgt und war innerhalb von 40 min abgeschlossen. Nach Zugabe von [PPN]Cl und Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde die THF-lösliche Fraktion aus Aceton/Ethanol (1/5) bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert und [PPN]-**4a**<sup>[6]</sup> in 65% Ausbeute (490 mg) erhalten. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2030$  (w, sh), 2018 (vs),  $1943\text{ cm}^{-1}$  (vs).

[PPN]-**5**: Nach Zugabe von Diphenylacetylen (270 mg, 1.5 mmol) zu einer frisch bereiteten Lösung des Hydroxycarbonyladdukts wurde die Mischung auf 100–110°C erhitzt, bis die IR-Banden von K-**5** maximal waren (nach ca. 20 min). Umsetzung mit [PPN]Cl und Umkristallisation (Aceton/Ethanol) lieferte Kristalle von [PPN]-**5**·( $\text{CH}_3\text{}_2\text{CO}$  in 78% Ausbeute. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2044$  (w, sh), 2034 (vs),  $1967\text{ cm}^{-1}$  (vs);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.68$ –7.62 (m, Vinyl und Phenyl); MS (Elektrospray):  $m/z$ : 779.

Synthese von **6** aus **2**: Eine frisch bereitete Lösung des Hydroxycarbonyladdukts wurde im CO-Strom 20 min auf 85°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden Kristalle von **6** abfiltriert und mit Ethanol gewaschen (310 mg, 97% Ausbeute).

Synthese von **6** aus  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : Eine Lösung von  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1 g, 3.82 mmol) in 2-Methoxyethanol (40 mL) wurde unter CO auf 125°C erhitzt, bis sie gelb wurde (ca. 2 h). Nach dem Abkühlen wurde bei 20°C eine 1M KOH-Lösung in MeOH (4.2 mL) zugegeben, und die Temperatur wurde auf 85°C erhöht, und nach 20 min wurde **6** abfiltriert (ca. 700 mg, 86%).

[PPN]-**7**: **2** (1 g, 3 mmol) und [PPN]Cl (874 mg, 1.5 mmol) wurden in Dimethylacetamid (20 mL) gelöst. Nach 2 h Erhitzen auf 160°C, wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft (90°C). Der feste Rückstand wurde mit Hexan gewaschen und ergab nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan [PPN]-**7** (1390 mg, 90%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2068$  (vs),  $2008\text{ cm}^{-1}$  (vs, br.);  $^{13}\text{C-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 191.44$ ,  $191.88$  (CO); MS (Elektrospray):  $m/z$ : 492.6.

[PPN]-**4b**: Eine Lösung von [PPN]-**7** (1390 mg, 1.35 mmol) in 2-Methoxyethanol (30 mL) und *p*-Tolylacetylen (340 mg, 2.93 mmol) wurde 90 min auf 110–120°C erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum (90°C) wurde das erhaltene Öl mehrmals mit Hexan und Ethanol gewaschen und [PPN]-**4b** erhalten (910 mg, 58%). IR (2-Methoxyethanol):  $\tilde{\nu} = 2031$  (sh), 2019 (vs),  $1948\text{ cm}^{-1}$  (vs, br.);  $^{13}\text{C-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 22.10$  (t,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{C-H}} = 134\text{ Hz}$ ), 20.87 (q,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{C-H}} = 126\text{ Hz}$ ), 126–135 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 197.82 und 198.23 (s, CO);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.46$  (s,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 2.25 (s,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ); MS (Elektrospray):  $m/z$ : 633.

[PPN]-**4c**: Eine analoge Synthese ausgehend von [PPN]-**7** (250 mg, 0.243 mmol) und Trimethylsilylacetylen (0.067 mL, 0.485 mmol) lieferte kristallines [PPN]-**4c** (158 mg, 65%). IR (2-Methoxyethanol):  $\tilde{\nu} = 2021$  (sh), 2019 (vs),  $1946\text{ cm}^{-1}$  (vs, br.);  $^{13}\text{C-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -7.93$  (q,  $\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{C-H}} = 134\text{ Hz}$ ), 126–134 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 197.86 und 198.13 (s, CO);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.84$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.3–7.7 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); MS (Elektrospray):  $m/z$ : 453.

Eingegangen am 6. Oktober 1998 [Z 12499]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 518–522

**Stichwörter:** Alkylierungen · Carbonylkomplexe · C-C-Aktivierung · Insertionen · Ruthenium

- [1] Synthesegasreaktionen und C<sub>1</sub>-Chemie: a) B. D. Dombek, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 151–161, zit. Lit.; b) J. Knifton in *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 6 (Hrsg.: R. Ugo), Reidel, Dordrecht, **1988**, S. 1–58, zit. Lit.; c) G. Braca, G. Sbrana, G. Valentini, G. Andrich, G. Gregorio, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6238–6240; d) K.-I. Tominaga, Y. Sasaki, T. Watanabe, M. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2837–2842; e) G. Süss-Fink, J.-M. Soulié, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, Y. Sazaki, *Organometallics* **1996**, *15*, 3416–3422.
- [2] Reduktion von Nitroarenen zu Carbamaten: S. Cenini, C. Crotti, M. Pizzotti, F. Porta, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1243–1250.
- [3] Olefin-Hydroveresterungen: a) M. Hidai, Y. Koyasu, K. Chikanari, Y. Uchida *J. Mol. Catal.* **1987**, *40*, 243–254; b) C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit (Atochem), EP-B 449693A, **1991**; c) C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1173–1174; d) G. Lavigne, N. Lughan, P. Kalck, J.-M. Soulié, O. Lerouge, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10669–10670; e) N. Lughan, G. Lavigne, J.-M. Soulié, P. Kalck, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *Organometallics* **1995**, *14*, 1713–1731.
- [4] Reaktionen mit Alkinen: a) N. Chatani, K. Kataoka, S. Murai, N. Furukawa, Y. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9104–9105; b) N. Chatani, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6049–6050.
- [5] a) M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1238–1241; b) W. Manchot, J. Konig, *Chem. Ber.* **1924**, *57*, 2130; c) J. Chatt, B. L. Shaw, A. E. Field, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3466–3475; d) J. Halpern, B. R. James, L. W. Kemp, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5142–5147; e) G. Braca, G. Sbrana, P. Pino, E. Benedetti, *Chim. Ind. (Milan)* **1967**, *49*, 1381–1383; f) F. Calderazzo, F. L'Eplattenier, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1220–1225; g) B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 792–797; h) G. Sbrana, G. Braca, E. Benedetti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 754–761.
- [6] S. Fabre, P. Kalck, G. Lavigne, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1167–1169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1092–1095.
- [7] P. C. Ford, A. Rokicki, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 139–217
- [8] Das Hydroxycarbonyladdukt kann ebenso in situ aus jeder der Vorstufen **1–3** und in einem Lösungsmittel wie einem Alkohol, THF oder DMF hergestellt werden. In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln (Dichlormethan) kann es durch Bildung von Hydroxycarbonylbrücken dimerisieren. Ein verwandter Komplex mit Methoxycarbonylbrücken ist bekannt.<sup>[1e]</sup>
- [9] Die Reaktion kann mit der gleichen Effizienz in einem geschlossenen Reaktor unter einem Ethylendruck von 20 atm und ansonsten identischen Bedingungen durchgeführt werden.
- [10] Ähnliche Alkylkomplexe werden mit Methylacrylat, Styrol und Propylen gebildet (G. Lavigne, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [11] Kristallographische Daten für **[PPN]-5**: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO: orthorhombisch, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*, *a* = 10.346(1), *b* = 22.277(2), *c* = 27.519(3) Å, *V* = 6343(2) Å<sup>3</sup>, *R* = 0.021, *Rw* = 0.027. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-103293, -103294, and -112413“ (**[PPN]-5**, **[PPN]-7** bzw. **[PPN]-4c**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] D. Huang, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7035–7040.
- [13] Falls KOH in weniger als stöchiometrischer Menge eingesetzt wird, zeigt das IR-Spektrum die charakteristischen Banden von K[Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (**K-3**), das durch Addition von KCl an das neutrale Fragment „[Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]“ entsteht. Selbst in diesem Fall kann die Reaktion nach Zugabe von weiterem KOH vervollständigt werden.
- [14] A. Mantovani, S. Cenini, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 46–47.
- [15] Siehe beispielsweise: a) T. Ohta, Y. Tonomura, K. Nozaki, H. Takaya, K. Mashima, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1521–1523; b) D. R. Fogg, B. R. James, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2557–2561.
- [16] M. L. Berch, A. Davison, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3763–3767.
- [17] Kristallographische Daten von **[PPN]-7**: triklin, Raumgruppe *P1*, *a* = 10.019(2), *b* = 14.773(2), *c* = 14.862(3) Å, *α* = 78.51(2), *β* = 96.917(6), *γ* = 74.96(2)°, *V* = 2054(2) Å<sup>3</sup>, *R* = 0.031, *Rw* = 0.036.<sup>[11b]</sup>
- [18] a) D. Touchard, S. Guesmi, M. Bouchaib, P. Haquette, A. Daridor, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1996**, *15*, 2579–2581; b) Übersicht: M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257.
- [19] a) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1471–1483; b) C. Bianchini, J. A. Casares, M. Peruzzini, A. Romerosa, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4585–4594, zit. Lit.; c) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. Lopez, E. Onate, *Organometallics* **1997**, *16*, 3169–3177.
- [20] Diese Spezies wurde ursprünglich in einer nicht trennbaren Mischung von Komplexen aus einem metallvermittelten Abbau von Methylformiat nachgewiesen.<sup>[6]</sup>
- [21] Kristallographische Daten von **[PPN]-4c**: monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*, *a* = 29.322(4), *b* = 15.558(2), *c* = 9.656(2) Å, *β* = 92.77(2), *V* = 4400(2) Å<sup>3</sup>, *R* = 0.046, *Rw* = 0.050.<sup>[11b]</sup>
- [22] a) R. M. Bullock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 165–167.
- [23] Über von einfachen Carbonylchlororuthenium(II)-Komplexen abgeleitete Carbenoidspezies als Zwischenprodukte beim Aufbau von polycyclischen Ringsystemen aus Eninen wurde kürzlich von Murai berichtet.<sup>[4a]</sup>

## Reaktion von RGeBr<sub>3</sub> (R = iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NSiMe<sub>3</sub>) mit Ammoniak zu (RGe)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(NH), das terminale NH<sub>2</sub>-Gruppen aufweist\*\*

Karsten Wraage, Lutz Lameyer, Dietmar Stalke und Herbert W. Roesky\*

*In memoriam Jean Rouxel*

In den letzten Jahren haben Power et al.,<sup>[1]</sup> Schnick et al.<sup>[2]</sup> und andere<sup>[3, 4]</sup> gezeigt, daß Amino- und Iminoderivate von Silicium interessante Reaktionen eingehen. In dieser Hinsicht ähneln sie den Sauerstoffderivaten zum Teil, zum Teil unterscheiden sie sich aber von diesen deutlich.<sup>[5]</sup> RSi(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Verbindungen reagieren beispielsweise mit AlMe<sub>3</sub> und [Cp<sup>\*</sup>TiMe<sub>3</sub>] (Cp<sup>\*</sup> = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) unter Methaneliminierung und Bildung interessanter, neuer, löslicher Heterocyclen. Wir interessierten uns dafür, ob es eine derartige Folgechemie auch bei Germaniumderivaten gibt. Wir konnten schnell feststellen, daß die bevorzugte Ausgangsverbindung für die Reaktion mit Ammoniak, RGeCl<sub>3</sub> (R = iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NSiMe<sub>3</sub>), nicht in reiner Form zugänglich war. Ansonsten war lediglich eine kondensationsstabile Monoaminogermaniumverbindung der Zusammensetzung Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (Mes = Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) bekannt.<sup>[6]</sup> Hier berichten wir über die Herstellung und Struktur einer Amino-Imino-Germaniumverbindung mit freien, nicht-kondensierten Aminogruppen.

[\*] Prof. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. K. Wraage  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Fax: (+49) 551-393-373  
E-mail: hroesky@gwdg.de

Dipl.-Chem. L. Lameyer, Prof. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.