

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, XVII¹⁾

Dipolare [3 + 2]-Cycloadditionen von Carbonyl-aktivierten Alkinen an $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru-P}=\text{P-Aryl}$ (Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂). Erste Beispiele einer σ/π -Umlagerung von Diphosphen-Liganden

Lothar Weber^{* a}, Matthias Frebel^a und Roland Boese^{2) b}

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 25. April 1989

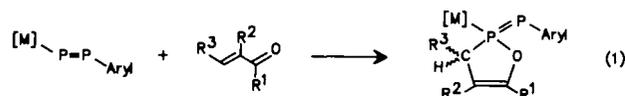
Key Words: Ruthenium diphosphenyl complex / Diphosphenyl complex

Die Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{RuP}=\text{PAryl}$ (**1**) (Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) mit 2-Butinsäure-methylester (**2a**) liefert den fünf-gliedrigen Metallaheterocyclus $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Ru-C(O)-C(CO}_2\text{Me)=C(CH}_3\text{)-P}=\text{P-Aryl}$ (**3a**) mit einer exocyclischen P=P-Bindung in der (*E*)-Konfiguration. Demgegenüber erfährt das aus **1** und MeO₂C-C≡C-CO₂Me (**2c**) primär gebildete Cycloaddukt $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Ru-C(O)-C(CO}_2\text{Me)=C(CO}_2\text{Me)-P}=\text{P-Aryl}$ (**3c**) eine rasche σ/π -Umlagerung zu **5c**, in dem eine $(\eta^2\text{-P}=\text{P})\text{Ru}$ -Einheit vorliegt. Die Strukturklärung von **5c** erfolgte mittels Einkristall-Röntgenbeugung.

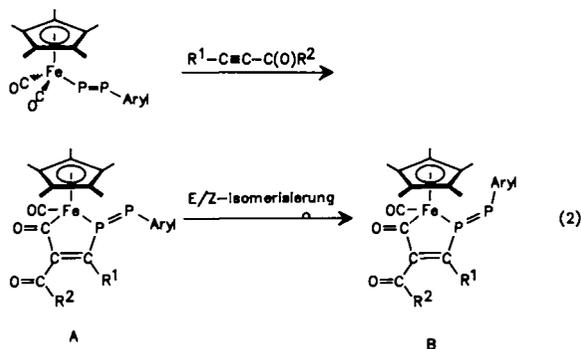
Transition-Metal-Substituted Diphosphenes, XVII¹⁾. - Dipolar [3 + 2] Cycloadditions of Carbonyl-Activated Alkynes to $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru-P}=\text{P-Aryl}$ (Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂). First Examples of σ/π -Rearrangements of Diphosphene Ligands

The reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru-P}=\text{P-Aryl}$ (**1**) (Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) with methyl 2-butynoate (**2a**) yielded the five-membered metallaheterocycle $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Ru-C(O)-C(CO}_2\text{Me)=C(CH}_3\text{)-P}=\text{P-Aryl}$ (**3a**) with an (*E*)-configured exocyclic P=P bond. On the other hand the similarly formed cycloadduct $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Ru-C(O)-C(CO}_2\text{Me)=C(CO}_2\text{Me)-P}=\text{P-Aryl}$ (**3c**), obtained from **1** and MeO₂C-C≡C-CO₂Me (**2c**) at -78°C, rapidly underwent a σ/π rearrangement to the complex **5c** featuring a η^2 -coordinated P=P unit. The molecular structure of **5c** was established by single crystal X-ray diffraction analysis.

Diphosphenyl-Komplexe vom Typ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M-P}=\text{P-Aryl}$ (M = Fe, Ru, Os)³⁾ besitzen am metallierten Phosphor-Atom ein stark nucleophiles Zentrum. Sie treten gegenüber 16-Elektronen-Fragmenten wie Ni(CO)₃^{3,4)}, Fe(CO)₄⁵⁾ oder Cr(CO)₅⁶⁾ als η^1 -Liganden auf, wobei die Koordination an die Carbonylmethyl-Gruppe über das freie Elektronenpaar am metallierten Phosphor erfolgt. Ebenso lassen sich dort die Chalkogene Schwefel und Selen addieren⁷⁾. Mit Michael-Akzeptoren finden cheletrope [1 + 4]-Cycloadditionen unter Bildung von Oxaphosphenen-Derivaten mit exocyclischen P=P-Bindungen statt [Gl. (1)]⁸⁾.



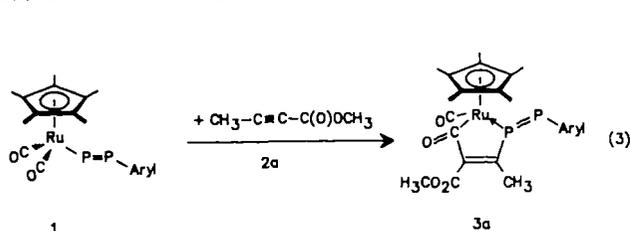
Ladung am Kohlenstoff-Atom eines terminalen CO-Liganden von **1** lokalisiert [Gl. (2)].



Zunächst entstehen dabei die Cycloaddukte **A** mit (*E*)-Konfiguration an der exocyclischen P=P-Bindung. Die Komplexe **A** isomerisieren bei 20°C jedoch zu **B** mit (*Z*)-Konfiguration an der P=P-Einheit. Wir haben uns des weiteren für den Einfluß des Übergangsmetall interessiert und den Ruthenium-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru-P}=\text{P-Aryl}$ (**1**) mit den Alkinen CH₃-C≡C-CO₂Me (**2a**), H-C≡C-CO₂Me (**2b**) und MeO₂C-C≡C-CO₂Me (**2c**) umgesetzt.

Ergebnisse

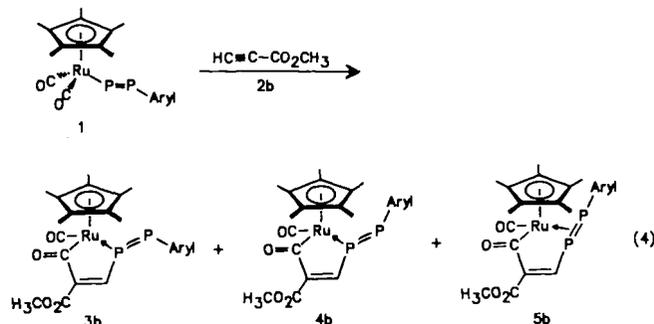
Der Rutheniumdiphosphenyl-Komplex **1** reagiert mit äquimolaren Mengen an 2-Butensäure-methylester (**2a**) in Benzol bei Raumtemperatur rasch zum Metallheterocyclus **3a**, der als olivgrüner, mikrokristalliner Feststoff in 36proz. Ausbeute erhalten wird.



Ähnlich wie im Falle des Eisendiphosphenyl-Komplexes entsteht **3a** als Produkt einer dipolaren [3 + 2]-Cycloaddition mit exocyclischer P=P-Bindung in der (*E*)-Konfiguration. Das Ruthenium ist mit dem Olefin-ständigen Phosphor-Atom über dessen freies Elektronenpaar verknüpft. Dies dokumentiert das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3a**, in dem zwei Dubletts bei $\delta = 394.9$ und 270.9 mit einer sehr großen Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{PP}} = 657.3$ Hz) gefunden werden. Diese Werte sind gut mit jenen des analogen Eisen-Komplexes vergleichbar [$\delta = 439.0$ (d) und 299.5 (d); $^1J_{\text{PP}} = 614.0$ Hz]. Der ^{13}C -Kern des terminalen CO-Liganden gibt sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Dublett bei $\delta = 204.4$ ($^2J_{\text{PC}} = 21.8$ Hz) zu erkennen, während ein Dublett bei $\delta = 242.1$ ($^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz) der acylischen CO-Gruppe zuzuordnen ist. Die Präsenz einer olefinischen Doppelbindung im neu gebildeten Liganden geht aus Doppeldubletts bei $\delta = 159.2$ ($J_{\text{PC}} = 29.9, 12.8$ Hz) und 160.1 ($J_{\text{PC}} = 40.6, 7.0$ Hz) hervor. Im IR-Spektrum (Cyclopentan-Lösung) gibt sich der terminale Ru-CO-Ligand durch eine intensive Bande bei 1962 cm^{-1} zu erkennen. Eine mittelstarke Bande bei 1609 cm^{-1} ordnen wir der Valenzschwingung der acylischen Ru-CO-Gruppe zu.

Die Reaktion von **1** mit Propiolsäure-methylester (**2b**) in Benzol vollzieht sich analog. Arbeitet man nach 90 min Reaktionszeit auf, so läßt sich der Metallheterocyclus **3b** als schwarzer, mikrokristalliner Feststoff in 50proz. Ausbeute gewinnen. Bei längeren Reaktionszeiten jedoch lagert die Verbindung mit der (*E*)-konfigurierten P=P-Bindung teilweise in das (*Z*)-Isomere **4b** um. Zum Teil entsteht hierbei auch der Komplex **5b**, bei dem der Ligand über die π -Bindung des P=P-Fragments an das Ruthenium koordiniert ist. Verschiedene Versuche, das Isomenverhältnis zugunsten reiner Verbindungen **4b** oder **5b** zu beeinflussen, scheiterten. So wurde etwa die Reaktion zunächst bei 55°C , dann bei 80°C durchgeführt. Weitere Proben wurden im NMR-Rohr bei 50, 60, 80 und $85-90^\circ\text{C}$ jeweils 2–6 h getempert und dann ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Ein Reaktionsansatz wurde 1 h mit UV-Licht bestrahlt und die Produktverteilung sodann anhand eines ^{31}P -NMR-Spektrums analysiert. In allen Fällen zeigten die Spektren jeweils zwei Dubletts im Tieffeldbereich und ein AB-Spinsystem, die den Isomeren **3b** [$\delta(\text{P}-\text{Ru}) = 411.8$, $\delta(\text{P}-\text{Aryl}) = 289.8$;

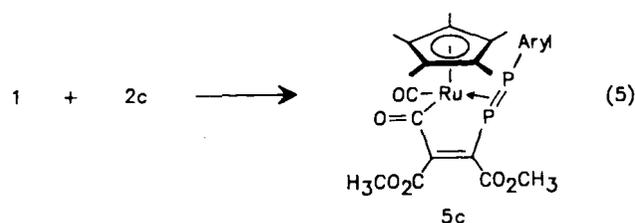
$^1J_{\text{PP}} = 607.5$ Hz], **4b** [$\delta(\text{P}-\text{Ru}) = 399.3$, $\delta(\text{P}-\text{Aryl}) = 380.6$; $^1J_{\text{PP}} = 497.9$ Hz] und **5b** [$\delta(\text{P}-\text{C}_{\text{Olefin}}) = 95.7$, $\delta(\text{P}-\text{Aryl}) = 37.9$; $^1J_{\text{AB}} = 428.2$ Hz] zuzuordnen sind. Für das Isomenverhältnis gilt in allen Fällen **3b** : **4b** : **5b** = $74 (\pm 2)$: $16 (\pm 2)$: $10 (\pm 2)$.



Von allen drei Reaktionskomponenten konnte nur **3b** vollständig charakterisiert werden. Die ^{31}P -NMR-Daten sind zweifelsfreie Belege für die (*E*)-Konfiguration an der Doppelbindung. Im ^1H -NMR-Spektrum wird das olefinische Proton als Doppeldublett bei $\delta = 6.20$ ($J_{\text{PH}} = 10.4, 1.1$ Hz) beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich die ^{13}C -Kerne des terminalen CO-Liganden wie der acylischen CO-Gruppe Signalen bei $\delta = 203.9$ (d, $J_{\text{PC}} = 19.2$ Hz) und $\delta = 242.4$ (d, $J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz) zuordnen.

Im IR-Spektrum (Cyclopentan-Lösung) von **3b** gibt der terminale CO-Ligand Anlaß zu einer intensiven Bande bei 1964 cm^{-1} , während mittelstarke Banden bei 1740 und 1726 cm^{-1} von der CO-Valenzschwingung der Ester-Funktion herrühren. Möglicherweise sind für das Auftreten zweier $\nu(\text{CO})$ -Moden Konformere verantwortlich. Eine starke Bande bei 1621 cm^{-1} ist auf die CO-Valenzschwingung der acylischen Ru-CO-Gruppe zurückzuführen.

Die Reaktion von **1** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2c**) verläuft einheitlich. Das einzige Produkt der Umsetzung bei 20°C ist der rote Komplex **5c**, in dem das Ruthenium-Atom Bindungsbeziehungen zum $3p-3p(\pi)$ -System der P=P-Bindung unterhält [Gl. (5)].



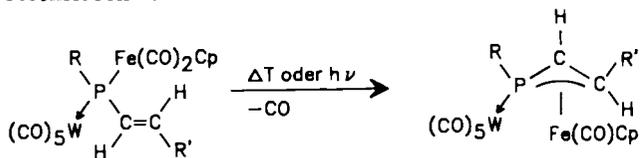
Eine erste Information über den gegenüber **3** und **4** unterschiedlichen Bindungsmodus liefert das ^{31}P -NMR-Spektrum, wo ein AB-Spinsystem [$\delta(\text{P}-\text{C}_{\text{Olefin}}) = 104.5$, $\delta(\text{P}-\text{Aryl}) = 50.8$; $^1J_{\text{AB}} = 439.0$ Hz] beobachtet wird. Die relativ zu **3** und **4** stark hochfeldverschobenen Resonanzen wie auch der Wert der Kopplungskonstanten sind vergleichbar mit jenen von anderen η^2 -Diphosphen-Komplexen¹⁰.

Im IR-Spektrum (Cyclopentan-Lösung) von **5c** wird die Valenzschwingung des terminalen CO-Liganden als starke

Bande bei 1993 cm^{-1} beobachtet. Der Vergleich zu **3** und **4** sowie zu den entsprechenden Eisen-Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{R})-\text{P}=\text{P}-\text{Aryl}]$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1952\text{ cm}^{-1}$; $\text{R} = \text{H}$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1954\text{ cm}^{-1}$; $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1947\text{ cm}^{-1}$; Nujol]) weist den $\eta^2\text{-P}=\text{P}$ -Liganden als deutlich besseren π -Akzeptor aus. Auch die Valenzschwingungsbande der acylischen CO-Gruppe wird in **5c** ($\tilde{\nu} = 1621\text{ cm}^{-1}$, Nujol) bei kürzeren Wellenlängen registriert als in **3a** ($\tilde{\nu} = 1601\text{ cm}^{-1}$) oder **3b** ($\tilde{\nu} = 1610\text{ cm}^{-1}$).

Der terminale CO-Ligand von **5c** wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Doppeldublett bei $\delta = 207.1$ ($J_{\text{PC}} = 24.0$, 1.8 Hz) beobachtet und tritt relativ zu den entsprechenden Resonanzen in **3a** ($\delta = 204.4$) und **3b** ($\delta = 203.9$) geringfügig entschirmt auf. Deutlicher unterscheiden sich dagegen die Absorptionen der acylischen CO-Gruppen in **3a** und **3b** ($\delta = 242.1$ bzw. 242.4) von jener in **5c** ($\delta = 234.1$).

Während σ/π -Umlagerungen bei Allyl-Liganden (η^1 - oder η^3 -Koordination) Lehrbuchwissen darstellen, gibt es nur wenige Beispiele, bei denen Organophosphor-Liganden ähnlichen Prozessen unterliegen. So konnte Bickelhaupt zeigen, daß in Lösungen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{MesP}=\text{CPh}_2)$ ein Gleichgewicht zweier Isomere vorliegt, bei denen der Phosphaalken-Ligand entweder η^1 - oder η^2 -gebunden ist¹¹. Auch von Phosphaallyl-Liganden sind σ/π -Umlagerungen beschrieben¹².



Demgegenüber existiert unseres Wissens bisher noch kein Beispiel einer σ/π -Umlagerung eines Diphosphenyl-Liganden.

Röntgenstrukturanalyse von **8c**

Zur vollständigen Charakterisierung des η^2 -Diphospheneruthenium-Komplexes wurde von **5c** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Tab. 1–3, Abb. 1,2). Die Molekülstruktur von **5c** im Kristall untermauert die aus den Spektren erhaltenden Informationen. So zeigt **5c** das Bild eines Übergangsmetallkomplexes mit η^2 -gebundenem Diphosphen-Liganden. Dabei ist die Ruthenium-(P=P)- π -Wechselwirkung stark unsymmetrisch, was aus den signifikant verschiedenen Ruthenium-Phosphor-Abständen [$\text{Ru}-\text{P}(1) = 238.0(1)$, $\text{Ru}-\text{P}(2) = 257.2(1)\text{ pm}$] hervorgeht. Der berechnete Wert für eine $\text{Ru}-\text{P}$ -Einfachbindung (σ -Typ) liegt bei 243 pm ¹³, während bisher beobachtete $\text{Ru}-\text{P}$ -Bindungsabstände von $220.6(4)$ bis $242.6(6)\text{ pm}$ variieren¹⁴.

Möglicherweise verhindert die zusätzliche Fixierung des Organophosphor-Liganden über die acylische CO-Gruppe $[\text{Ru}-\text{C}(2)]$ eine stärker symmetrische Koordination. Im Einklang mit anderen η^2 -Diphosphen-Komplexen (z. B. **6**¹⁵, **7**¹⁶ und **8**¹⁷) liegt der Abstand $\text{P}(1)-\text{P}(2)$ mit $212.1(1)\text{ pm}$ zwischen dem einer $\text{P}-\text{P}$ - (ca. 222 pm)¹⁸ und einer $\text{P}=\text{P}$ -Bindung (ca. 202 pm)¹⁹.

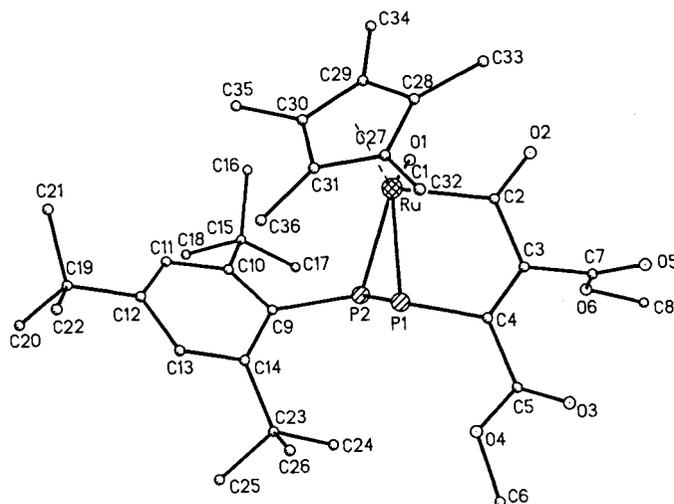


Abb. 1. Molekülstruktur von **5c** im Kristall

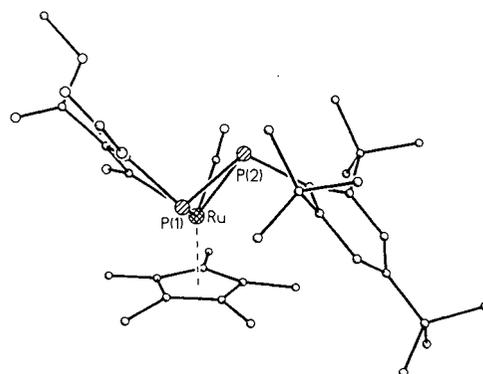
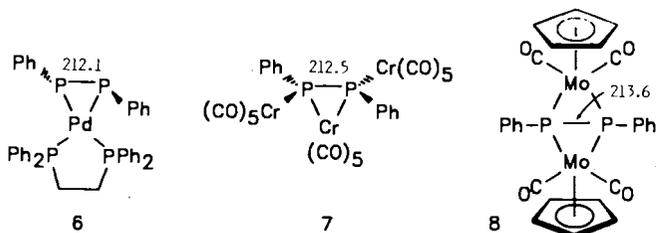


Abb. 2. Molekülstruktur von **5c** aus der Perspektive des PP-Liganden

Bemerkenswerterweise ist die $\text{P}-\text{P}$ -Bindung in **5c** aber länger als in $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PtBu})_2$ (205.9 pm)²⁰ und $\text{Ni}_3(\text{CO})_6\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHP}]_2\}_2\text{Cl}$ (208.5 , 209.8 pm)²¹. In $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{P}-\text{Aryl}$ wie auch in $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{P}=\text{P}-\text{Aryl}$ wurden für die $\text{P}=\text{P}$ -Bindung $202.7(3)$ bzw. $203.1(3)\text{ pm}$ bestimmt. Alternativ kann das Metall-Organophosphor-Ligand-Ensemble als 1,6-Diphospha-5-ruthenabicyclo[3.1.0]cyclohex-3-en aufgefaßt werden, wobei der Dreiring aus den Atomen Ru , $\text{P}(1)$ und $\text{P}(2)$ an den Fünfring, definiert durch die Atome Ru , $\text{C}(2)$, $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$ und $\text{P}(1)$, annelliert ist. Die Flächen $\text{Ru}-\text{P}(1)-\text{P}(2)$ und $\text{Ru}-\text{C}(2)-\text{P}(1)$ bilden dabei einen Interplanarwinkel von 103.4° . Der Fünfring ist entlang der Achse $\text{C}(2)-\text{P}(1)$ leicht gefaltet (Interplanarwinkel 168.2°). Während in $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{P}=\text{P}-\text{Aryl}$ die organischen Substituenten an der $\text{P}=\text{P}$ -



Bindung in *cis*-Stellung vorliegen, sind sie in **5c** *trans*-orientiert. Die Torsionswinkel C(4)–P(1)–P(2)–C(9), C(4)–P(1)–P(2)–Ru und Ru–P(1)–P(2)–C(9) betragen dabei 159.4, –97.1 und –103.4°.

Die Abstände P(2)–C(9) [186.4 (3) pm] und P(1)–C(4) [183.7(3) pm] sind als Einfachbindungen zu verstehen. Der endocyclische Abstand C(3)–C(4) [134.0(5) pm] entspricht einer Doppelbindung. Diese steht nahezu orthogonal zur P=P-Bindung [Torsionswinkel C(3)–C(4)–P(1)–P(2) = 78.4°] und zur Carbonyl-Gruppe C(7)–O(5) einer Esterfunktion [Torsionswinkel C(4)–C(3)–C(7)–O(5) = –96.1°]. Demgegenüber sind die Carbonyl-Gruppe C(5)–O(3) sowie auch die acylische CO-Funktion nahezu coplanar zu C(3)–C(4) orientiert [Torsionswinkel C(3)–C(4)–C(5)–O(3) = –8.5° bzw. C(4)–C(3)–C(2)–O(2) = –10.8°].

Der Abstand des Metallzentrums zum acylischen Kohlenstoff-Atom Ru–C(2) [209.3 (3) pm] ist vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen in (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Ru–C(O)P(*t*Bu)(SiMe₃) [210.7 (3) pm]²² und (η^5 -C₅H₅)(CO)₂Ru–C(O)NH₂ [208.4(7) pm]²³. In allen Fällen ist keine nennenswerte Rückbindung vom Ru zur acylischen CO-Funktion erkennbar. Im Einklang damit beträgt der CO-Abstand C(2)–O(2) 121.5(4) pm.

Der C₅Me₅-Ring ist unsymmetrisch an das Metallzentrum gebunden. So finden sich drei relativ kurze Ru–C-Abstände von 224.8(3), 226.3(3) und 226.5(3) pm neben zwei signifikant längeren Ru–C-Kontakten von 230.1(3) und 231.7(3) pm. Das Metall befindet sich im Abstand von 192.8 pm unter der besten Ringebene.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, und der *Degussa AG*, Hanau, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N₂ in N₂-gesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln. – **1** wurde nach Literaturangaben hergestellt³¹; die Alkine **2a**–**c** wurden gekauft (Aldrich); der verwendete Petrolether siedete im Bereich 40–60°C. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. – ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: Varian XL 200, Bruker AC 80; Lösungsmittel C₆D₆. – Massenspektren (EI): Varian MAT 312.

Umsetzung von 1 mit 2-Butinsäure-methylester (2a): Zu einer Lösung von 0.60 g (1.0 mmol) **1** in 10.0 ml Benzol tropft man bei 20°C 1.0 ml einer Lösung von 0.50 ml **2a** in 4.5 ml Benzol (1.0 mmol). Nach beendeter Zugabe verfärbt sich die ursprünglich orangerote Lösung dunkelgrün. Nach 2stdg. Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Man nimmt den Rückstand in 20 ml Pentan auf, filtriert und wäscht den auf der Fritte gesammelten olivgrünen Feststoff zunächst mit 2 ml Pentan und dann mit 2 ml Ether. Nach dem Trocknen i. Vak. (0.1 Torr) erhält man 0.24 g (36%) mikrokristallines, olivgrünes **3a**. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1950 cm⁻¹ sst, 1903 s [$\tilde{\nu}$ (Ru(CO))_{term}], 1734 st [$\tilde{\nu}$ (CO)_{Ester}], 1601 st [$\tilde{\nu}$ (Ru(CO))_{acyl}], 1591 s, 1581 m, 1266 st, 1167 m, 1057 s, 1038 m, 968 s, 893 s, 836 s, 767 s, 649 s, 557 s, 518 s, 493 s. – IR (Cyclopentan): $\tilde{\nu}$ = 1962 cm⁻¹ sst < $\tilde{\nu}$ (Ru(CO))_{term}>, 1733 m [$\tilde{\nu}$ (CO)_{Ester}], 1609 m < $\tilde{\nu}$ (Ru(CO))_{acyl}>. – ¹H-NMR: δ = 1.21 (s, 9H, *p-t*Bu), 1.36 (dd, *J*_{PH} = 8.0, 1.5 Hz, 3H, =CCH₃), 1.54 (s, 9H, *o-t*Bu), 1.59 (s, 9H, *o-t*Bu), 1.87 [d, *J*_{PH} = 1.9 Hz, 15H, C₅(CH₃)₅], 3.35 (s, 3H, CO₂CH₃), 7.46 (m, 2H, *m*-Aryl-H). – ¹³C{¹H}-NMR:

δ = 10.4 [s, C₅(CH₃)₅], 14.1 (s, =CCH₃), 31.3 [s, *p*-C(CH₃)₃], 33.0 [dd, *J*_{PC} = 6.0, 2.5 Hz, *o*-C(CH₃)₃], 33.3 [dd, *J*_{PC} = 8.2, 2.4 Hz, *o*-C(CH₃)₃], 35.1 [s, *p*-C(CH₃)₃], 38.5 [s, *o*-C(CH₃)₃], 51.5 (s, CO₂CH₃), 100.3 [d, *J*_{PC} = 1.7 Hz, C₅(CH₃)₅], 122.5 (s, *m*-Aryl-C), 123.1 (d, *J*_{PC} = 2.2 Hz, *m*-Aryl-C), 131.3 (dd, *J*_{PC} = 76.5, 18.6 Hz, *i*-Aryl-C), 152.2 (d, *J*_{PC} = 3.0 Hz, *p*-Aryl-C), 154.3 (d, *J*_{PC} = 10.2 Hz, *o*-Aryl-C), 154.4 (d, *J*_{PC} = 10.2 Hz, *o*-Aryl-C), 159.2 (dd, *J*_{PC} = 29.9, 12.8 Hz, Olefin-C), 160.1 (dd, *J*_{PC} = 40.6, 7.0 Hz, Olefin-C), 167.0 (dd, *J*_{PC} = 28.9, 4.7 Hz, CO₂CH₃), 204.4 [d, *J*_{PC} = 21.8 Hz, Ru(CO)_{term}], 242.1 [d, *J*_{PC} = 4.9 Hz, Ru(CO)_{acyl}]. – ³¹P{¹H}-NMR: δ = 394.9 (d, *J*_{PP} = 657.3 Hz, PRu), 270.9 (d, *J*_{PP} = 657.3 Hz, P–Aryl).

C₃₅H₅₀O₄P₂Ru (697.8) Ber. C 60.24 H 7.22

Gef. C 60.41 H 7.07

Molmasse 698 (MS/EI)

Umsetzung von 1 mit Propiolsäure-methylester (2b): Zu einer Lösung von 0.60 g (1.0 mmol) **1** in 10.0 ml Benzol tropft man bei Raumtemp. 0.9 ml einer Lösung von 0.50 ml **2b** in 4.5 ml Benzol (1.0 mmol). Nach beendeter Zugabe verdunkelt sich die Farbe der Reaktionslösung. Man läßt 2 h rühren und entfernt dann alle flüchtigen Komponenten i. Vak. Der dunkle, amorphe Rückstand wird in 20 ml Pentan aufgenommen und filtriert. Der Feststoff auf der Fritte wird mit 3 ml Pentan, dann mit Ether (2 × 3 ml) gewaschen und schließlich aus Ether umkristallisiert. Die vereinigten und auf ca. 10 ml konzentrierten Waschlösungen werden bei –28°C ca. 12 h verwahrt, wobei weiteres Produkt auskristallisiert. Man erhält insgesamt 0.34 g (50%) an tiefgrünem, mikrokristallinem **3b**. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1947 cm⁻¹ sst, 1904 s < $\tilde{\nu}$ = [Ru(CO)_{term}], 1710 st [$\tilde{\nu}$ (CO)_{Ester}], 1657 s, 1616 st < $\tilde{\nu}$ [Ru(CO)_{acyl}], 1584 s, 1252 st, 1227 st, 976 s, 893 s, 822 m, 761 s, 572 s, 516 s. – IR (Cyclopentan): $\tilde{\nu}$ = 1964 cm⁻¹ sst < $\tilde{\nu}$ [Ru(CO)_{term}], 1740 m, 1726 m [$\tilde{\nu}$ (CO)_{Ester}], 1621 st < $\tilde{\nu}$ [Ru(CO)_{acyl}]. – ¹H-NMR: δ = 1.36 (s, 9H, *p-t*Bu), 1.49 (s, 18H, *o-t*Bu), 1.82 [d, *J*_{PH} = 2.0 Hz, 15H, C₅(CH₃)₅], 3.25 (s, 3H, CO₂CH₃), 6.20 (dd, *J*_{PH} = 10.6, 1.1 Hz, 1H, Olefin-H), 7.54 (m, 2H, *m*-Aryl-H). – ¹³C{¹H}-NMR: δ = 10.4 [s, C₅(CH₃)₅], 31.4 [s, *p*-C(CH₃)₃], 33.5 [s, *t**, *N* = 11.6 Hz, *o*-C(CH₃)₃], 35.1 [s, *p*-C(CH₃)₃], 38.3 [d, *J*_{PC} = 5.0 Hz, *o*-C(CH₃)₃], 51.4 (s, CO₂CH₃), 100.3 [s, C₅(CH₃)₅], 121.7 (s, *m*-Aryl-C), 122.4 (s, *m*-Aryl-C), 133.8 (dd, *J*_{PC} = 70.1, 15.5 Hz, *i*-Aryl-C), 148.6 (t, *J*_{PC} = 12.0 Hz, PCH=), 151.6 (s, *p*-Aryl-C), 154.3 (d, *J*_{PC} = 9.9 Hz, *o*-Aryl-C), 154.9 (d, *J*_{PC} = 10.2 Hz, *o*-Aryl-C), 156.5 (m, Olefin-C), 159.4 (dd, *J*_{PC} = 33.8, 8.5 Hz, CO₂CH₃), 203.9 [d, *J*_{PC} = 19.2 Hz, Ru(CO)_{term}], 242.4 [d, *J*_{PC} = 4.2 Hz, Ru(CO)_{acyl}]. – ³¹P{¹H}-NMR: δ = 412.0 (d, *J*_{PP} = 607.6 Hz, PRu), 289.5 (d, *J*_{PP} = 607.5 Hz, P–Aryl).

C₃₄H₄₈O₄P₂Ru (683.8) Ber. C 59.73 H 7.08

Gef. C 59.59 H 7.03

Molmasse 684 (MS/EI)

Umsetzung von 1 mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2c): Zu einer Lösung von 0.60 g (1.0 mmol) **1** in 10.0 ml Benzol tropft man unter Eiskühlung 1.2 ml einer Lösung von 0.50 ml **2c** in 4.5 ml Benzol (1.0 mmol). Die Farbe der Lösung verdunkelt sich dabei spontan. Es wird 2 h bei 20°C gerührt, danach werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der orangerote Rückstand wird in 25 ml Pentan aufgenommen und filtriert. Der feste Rückstand auf der Fritte wird mit Pentan (2 × 3 ml) und hierauf mit 3 ml Ether gewaschen. Nach dem Umkristallisieren des Filterkuchens aus Ether werden 0.34 g (46%) **5c** als rubinrote, quaderförmige Kristalle gewonnen. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1979 cm⁻¹ sst, 1931 s < $\tilde{\nu}$ [Ru(CO)_{term}], 1741 st, 1718 st [$\tilde{\nu}$ (CO)_{Ester}], 1621 m, 1608 m, 1598 m < $\tilde{\nu}$ [Ru(CO)_{acyl}], 1582 s, 1273 m, 1251 st, 1247 Sch, 1132 m, 953 s. – IR (Cyclopentan): $\tilde{\nu}$ = 1993 cm⁻¹ sst < $\tilde{\nu}$ [Ru(CO)_{term}], 1741 Sch, 1735 m, 1731 m [(CO)_{Ester}], 1626 m (br.), 1602 s < $\tilde{\nu}$ [Ru(CO)_{acyl}]. – ¹H-NMR: δ = 1.20 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 1.21

(s, 9H, *p*-tBu), 1.64 (s, 9H, *o*-tBu), 1.89 (s, 9H, *o*-tBu), 3.42 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.51 (s, 3H, CO₂CH₃), 7.10 (m, 1H, *m*-Aryl-H), 7.30 (d, *J* = 1.9 Hz, *m*-Aryl-H). – ¹³C{¹H}-NMR: δ = 9.9 [d, *J*_{PC} = 5.9 Hz, C₅(CH₃)₅], 31.5 [s, *p*-C(CH₃)₃], 34.0 [d, *J*_{PC} = 19.0 Hz, *o*-C(CH₃)₃], 34.2 [s, *p*-C(CH₃)₃], 36.8 [dd, *J*_{PC} = 8.8, 6.0 Hz, *o*-C(CH₃)₃], 39.4 (d, *J*_{PC} = 1.8 Hz, *o*-C(CH₃)₃), 40.8 [d, *J*_{PC} = 2.9 Hz, *o*-C(CH₃)₃], 51.7 (s, CO₂CH₃), 52.1 (s, CO₂CH₃), 102.9 [s, C₅(CH₃)₅], 121.5 (s, *m*-Aryl-C), 123.8 (d, *J*_{PC} = 3.8 Hz, *m*-Aryl-C), 135.9 (dd, *J*_{PC} = 101.2, 9.5 Hz, *i*-Aryl-C), 146.8 (d, *J*_{PC} = 1.7 Hz, *p*-Aryl-C),

157.0 (dd, *J*_{PC} = 13.3, 4.8 Hz, *o*-Aryl-C), 161.0 (d, *J*_{PC} = 5.1 Hz, C = CP), 163.8 (dd, *J*_{PC} = 62.1, 14.4 Hz, C = CP), 165.0 (t, *J*_{PC} = 1.7 Hz, CO₂CH₃), 167.3 (dd, *J*_{PC} = 16.2, 1.8 Hz, CO₂CH₃), 207.1 [dd, *J*_{PC} = 24.0, 1.8 Hz, Ru(CO)_{term}], 234.1 [s, Ru(CO)_{acyl}]. – ³¹P{¹H}-NMR: AB-Spinsystem: δ = 104.5 (PC_{Olefin}), 50.8 (PC_{Aryl}), *J*_{AB} = 439.0 Hz.

C₃₆H₅₀O₆P₂Ru (741.8) Ber. C 58.29 H 6.79
Gef. C 58.37 H 6.84
Molmasse 742 (MS/EI)

Tab. 1. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente Parameter der isotropen atomaren Temperaturfaktoren (× 10⁻¹) [pm²] von **5c**

	x	y	z	U _{eq}
Ru	2412(1)	676(1)	6303(1)	13(1)*
P(1)	3232(1)	1689(1)	6323(1)	15(1)*
P(2)	3685(1)	767(1)	6784(1)	15(1)*
O(1)	2963(2)	-884(1)	6223(1)	34(1)*
O(2)	2479(1)	204(1)	5007(1)	26(1)*
O(3)	4678(2)	1915(2)	4946(1)	57(1)*
O(4)	4417(1)	2542(1)	5792(1)	32(1)*
O(5)	3559(2)	1086(2)	4098(1)	41(1)*
O(6)	4288(1)	355(1)	4656(1)	29(1)*
C(1)	2775(2)	-298(2)	6274(1)	20(1)*
C(2)	2774(2)	588(2)	5391(2)	19(1)*
C(3)	3426(2)	1019(2)	5199(1)	18(1)*
C(4)	3687(2)	1535(2)	5581(2)	18(1)*
C(5)	4313(2)	1998(2)	5394(2)	25(1)*
C(6)	5028(2)	3007(2)	5660(3)	52(2)*
C(7)	3757(2)	841(2)	4582(2)	24(1)*
C(8)	4703(2)	180(3)	4105(2)	41(1)*
C(9)	3580(2)	999(2)	7616(1)	16(1)*
C(10)	3289(2)	475(2)	8036(2)	17(1)*
C(11)	2913(2)	730(2)	8550(2)	19(1)*
C(12)	2860(2)	1469(2)	8694(1)	18(1)*
C(13)	3311(2)	1939(2)	8367(2)	18(1)*
C(14)	3702(2)	1721(2)	7851(2)	16(1)*
C(15)	3428(2)	-371(2)	8005(2)	19(1)*
C(16)	2750(2)	-817(2)	7849(2)	24(1)*
C(17)	4053(2)	-590(2)	7566(2)	26(1)*
C(18)	3678(2)	-616(2)	8655(2)	28(1)*
C(19)	2420(2)	1743(2)	9245(2)	23(1)*
C(20)	2894(2)	1676(2)	9826(2)	31(1)*
C(21)	1724(2)	1291(2)	9329(2)	28(1)*
C(22)	2191(2)	2546(2)	9152(2)	29(1)*
C(23)	4314(2)	2259(2)	7650(2)	20(1)*
C(24)	4861(2)	1933(2)	7191(2)	27(1)*
C(25)	4763(2)	2427(2)	8236(2)	29(1)*
C(26)	4013(2)	2989(2)	7402(2)	25(1)*
C(27)	1522(2)	1532(2)	6221(2)	18(1)*
C(28)	1276(2)	867(2)	5938(1)	18(1)*
C(29)	1248(2)	322(2)	6405(2)	21(1)*
C(30)	1442(2)	648(2)	6983(2)	18(1)*
C(31)	1627(2)	1393(2)	6869(2)	19(1)*
C(32)	1540(2)	2273(2)	5923(2)	30(1)*
C(33)	1013(2)	773(2)	5292(2)	31(1)*
C(34)	985(2)	-449(2)	6312(2)	32(1)*
C(35)	1331(2)	309(2)	7602(2)	28(1)*
C(36)	1821(2)	1963(2)	7338(2)	26(1)*

³¹P{¹H}-NMR-Tiefemperaturstudien zur Reaktion von **1** mit **2c**: 0.30 g (0.5 mmol) **1** werden in 1.7 ml Toluol gelöst und im NMR-Rohr auf -78 °C gekühlt. Hierzu werden 0.3 ml einer Lösung von 1.00 ml **2c** in 4.0 ml Toluol gegeben. Die Lösung verdunkelt sich sofort. Nach 15 min bei -78 °C wird ein ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum registriert: δ = 385.1 (d, ¹*J*_{PP} = 652.4 Hz, PRu), 277.2 (d, ¹*J*_{PP} = 652.4 Hz, P-Aryl).

Signale von **1** sind nicht mehr nachweisbar. Die Probe wurde während 30 min auf -20 °C erwärmt. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum tritt zusätzlich ein AB-Spinsystem auf: δ = 102.4 (PC_{Olefin}), 48.8 (PC_{Aryl}), *J*_{AB} = 438.8 Hz.

Während weiterer 20 min erwärmt man auf 0 °C, wobei die beiden Dubletts im Tieffeldbereich in ihrer Intensität an der Nach-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von **5c**

Ru-P(1)	238.3 (1)	O(1)-C(1)	112.6 (4)
Ru-P(2)	257.2 (1)	O(2)-C(2)	121.5 (4)
Ru-C(1)	189.3 (4)	O(3)-C(5)	119.1 (5)
Ru-C(2)	209.3 (3)	O(4)-C(5)	132.6 (4)
Ru-C(27)	226.5 (3)	O(4)-C(6)	143.5 (5)
Ru-C(28)	226.3 (3)	O(5)-C(7)	119.9 (4)
Ru-C(29)	224.8 (3)	O(6)-C(7)	132.8 (4)
Ru-C(30)	231.7 (3)	O(6)-C(8)	145.5 (5)
Ru-C(31)	230.1 (3)	C(2)-C(3)	149.3 (5)
P(1)-P(2)	212.1 (1)	C(3)-C(4)	134.0 (5)
P(1)-C(4)	183.7 (3)	C(3)-C(7)	150.6 (5)
P(2)-C(9)	186.4 (3)	C(4)-C(5)	148.5 (5)
Ru-Cp*	192.9		

* Cp bezeichnet die Mitte des C₅Me₅-Ringes.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **5c**

P(1)-Ru-P(2)	50.5(1)	C(2)-C(3)-C(4)	118.9(3)
P(1)-Ru-C(1)	119.9(1)	C(2)-C(3)-C(7)	117.4(3)
P(1)-Ru-C(2)	82.8(1)	C(3)-C(4)-C(5)	120.4(3)
P(2)-Ru-C(1)	75.6(1)	C(4)-C(3)-C(7)	123.7(3)
P(2)-Ru-C(2)	95.6(1)	P(1)-C(4)-C(3)	119.0(3)
C(1)-Ru-C(2)	77.6(1)	P(1)-C(4)-C(5)	120.5(2)
Ru-P(1)-P(2)	69.4(1)	O(2)-C(2)-C(3)	118.0(3)
Ru-P(1)-C(4)	98.9(1)	O(3)-C(5)-C(4)	126.1(3)
Ru-P(2)-C(9)	108.3(1)	O(3)-C(5)-O(4)	123.1(3)
Ru-P(2)-P(1)	98.9(1)	O(4)-C(5)-C(4)	110.8(3)
P(2)-P(1)-C(4)	96.5(1)	O(5)-C(7)-O(6)	125.2(3)
P(1)-P(2)-C(9)	103.7(1)	O(5)-C(7)-C(3)	125.2(3)
C(5)-O(4)-C(6)	115.0(3)	O(6)-C(7)-C(3)	109.5(3)
C(7)-O(6)-C(8)	115.7(3)	Cp*-Ru-C(1)	125.7
Ru-C(1)-O(1)	175.3(3)	Cp*-Ru-C(2)	120.8
Ru-C(2)-O(2)	123.4(3)	Cp*-Ru-P(1)	113.2
Ru-C(2)-C(3)	118.6(2)	Cp*-Ru-P(2)	139.6

* Cp bezeichnet die Mitte des C₅Me₅-Ringes.

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors.

weisgrenze sind. Bei 20°C (nach weiteren 10 min) wird nur noch das AB-System im Hochfeldbereich beobachtet.

Röntgenstrukturanalyse von 5c: Ein Kristall mit den Dimensionen $0.41 \times 0.23 \times 0.21$ mm wurde in einer Glaskapillare unter Inertgas eingeschlossen und auf einem Nicolet-R3/mV-Vierkreisdiffraktometer bei 125 K mit Graphit-monochromatisierter Mo- K_{α} -Strahlung vermessen. Die Zelldimensionen ergaben sich aus 50 verfeinerten Reflexpositionen ($20^{\circ} \leq 2\Theta \leq 25^{\circ}$): $a = 1841.6(3)$, $b = 1816.7(3)$, $c = 2170.0(4)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, $V = 7.260(2) \cdot 10^9$ pm³, $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 1.367$ g cm⁻³, $\mu = 0.55$ mm⁻¹; orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), ω -scan-Datensammlung von 6389 unabhängigen Intensitäten ($2\Theta_{\text{max}} = 50^{\circ}$), davon 5113 beobachtet [$F_o \geq 4 \cdot \sigma(F)$]. Empirische Ellipsoid-Absorptionskorrektur mit ψ -Scans von acht Reflexen im 2Θ -Bereich von $3-35^{\circ}$, max./min. Transmission 0.843/0.769. Strukturlösung mit Patterson-Methoden und Verfeinerung von 406 Parametern mit SHELXTL-Plus, berechneten Wasserstoff-Atomlagen und $U_{\text{iso}} = 0.05$. $R = 0.036$, $R_w = 0.042$, $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.002 F_o^2]$, maximale Restelektronendichte $0.37 \cdot 10^6$ e/pm³.

CAS-Registry-Nummern

1: 98088-32-5 / 2a: 23326-27-4 / 2b: 922-67-8 / 2c: 762-42-5 / 3a: 121525-66-4 / 3b: 121525-68-6 / 4b: 121570-61-4 / 5b: 121525-69-7 / 5c: 121525-67-5

¹¹ XVI. Mitteilung: L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *Organometallics* 7 (1989) 1718.

²² Röntgenstrukturanalyse.

³¹ L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* 6 (1987) 110.

- ⁴¹ L. Weber, G. Meine, *Z. Naturforsch., Teil B*, 42 (1987) 774.
⁵¹ L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1421.
⁶¹ L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* 121 (1988) 853.
⁷¹ L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Niederprüm, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 715.
⁸¹ L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1045; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1010.
⁹¹ L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *New J. Chem.* 13 (1989) 303.
¹⁰¹ A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389.
¹¹¹ T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, J. G. Kraykamp, G. van Koten, J. P. C. Bernardis, H. T. Edzes, W. S. Vieman, E. de Boer, E. J. Baerends, *Organometallics* 3 (1984) 1804.
¹²¹ F. Mercier, C. Hugel-LeGoff, F. Mathey, *Organometallics* 7 (1988) 955.
¹³¹ M. I. Bruce, D. N. Duffy, M. G. Humphrey, A. G. Swincer, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 383.
¹⁴¹ ^{14a)} L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1317. — ^{14b)} G. Consilio, F. Morandini, G. F. Ciani, A. Sironi, *Organometallics* 5 (1986) 1976.
¹⁵¹ J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, 2237.
¹⁶¹ J. Borm, C. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1477.
¹⁷¹ D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 98 (1986) 357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 338.
¹⁸¹ ^{18a)} J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 25 (1969) 762. — ^{18b)} H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* 88 (1988) 243.
¹⁹¹ A. H. Cowley, N. Norman, *Progr. Inorg. Chem.* 34 (1986) 1 (Übersicht).
²⁰¹ R. Lal De, D. Wolters, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, 41 (1986) 283.
²¹¹ M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1495.
²²¹ L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organometallics* 4 (1985) 2097.
²³¹ H. Wagner, A. Jungbauer, G. Thiele, H. Behrens, *Z. Naturforsch., Teil B*, 34 (1974) 1487.

[133/89]