

Dreizentren-oxidative Addition von Phosphor-Yliden an $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

Daniel Heineke, D. Scott Bohle und Heinrich Vahrenkamp*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

Eingegangen am 28. September 1992

Key Words: Ruthenium clusters / Phosphorus ylides / Oxidative addition

Three-Centre Oxidative Addition of Phosphorus Ylides to $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

Phosphorus ylides undergo oxidative addition to $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ to yield a wide range of Ru_3 clusters with triply bridging organic ligands derived from the ylides. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ forms $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Ph}_3\text{P}-\text{CH}-\text{CO})$ (**1**) containing a phosphonio enolate. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$ yields a product mixture containing the phosphonio enolate-bridged cluster and its PPh_3 derivative **6**, the phosphoniomethylidene-bridged compound $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}-\text{PPh}_3)$ (**5**), and the ketenylidene-bridged compound $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-C}-\text{CO})$ (**7**). Thermal treatment converts the phosphonio enolate ligand (in **1**) into the phosphoniomethylidene ligand (in **5**), and the latter into the

ketenylidene ligand (in **7**). With $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ and $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ *ortho*-metalated Ru_3 derivatives **10**, **11** of the phosphonio ketone $\text{R}_3\text{P}-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ are produced, and likewise with $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{COOEt}$ the *ortho*-metalated derivative **12** of the phosphonio ester $\text{R}_3\text{P}-\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}$. $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{COO}t\text{Bu}$ is oxidatively added to form $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Me}_3\text{P}-\text{C}-\text{COO}t\text{Bu})$ (**13**) bearing a phosphonio ester ligand. – The crystal structures of **6** and **13** are reported. The sequence of Ru_3 clusters and the bonding modes of the μ_3 ligands can be related to the surface reactions during Fischer-Tropsch catalysis.

In dieser und den beiden nachstehenden Publikationen berichten wir über die Anbindung und Umwandlung organischer Molekülfragmente, die auf mehrkernigen Rutheniumkomplexen aus Phosphor-Yliden resultieren. Der Anlaß dazu ergab sich aus unseren Studien zur Reaktivität von Mehrfachbindungssystemen in der Ligandensphäre von Clustern^[1,2]. Ausgelöst wurden die Untersuchungen durch eine unerwartete Beobachtung in der Clusterchemie von Aldehyden^[3], als die Bildung der unten beschriebenen Komplexe **1** und **5** aus dem ylidischen Aldehyd $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ uns auf die ungewöhnlichen Reaktionsweisen von Yliden gegenüber Metallcarbonyl-Clustern aufmerksam machte^[4].

Die Koordinationschemie von Phosphor-Yliden ist sehr gut untersucht, und ihre hohe Basizität, ihre Umlagerungsfähigkeit und ihre Eigenschaft, Carbenquellen zu sein, wurden dabei vielfach ausgenutzt^[5]. Fast alle diesbezüglichen Studien wurden aber mit einkernigen Komplexen durchgeführt. Vor Beginn unserer Arbeiten hierzu waren erst zwei Umsetzungen von Phosphor-Yliden mit Metallcarbonyl-Clustern veröffentlicht^[6,7]. Wir steuerten C-C-Verknüpfungen in der Ligandensphäre eines FeCo_2 -Clusters bei^[8], und kürzlich beschrieben Deeming et al.^[9] die Osmiumclusterchemie des Ylids $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$, die komplementär zu und charakteristisch verschieden von unserer Rutheniumclusterchemie dieses Ylids ist.

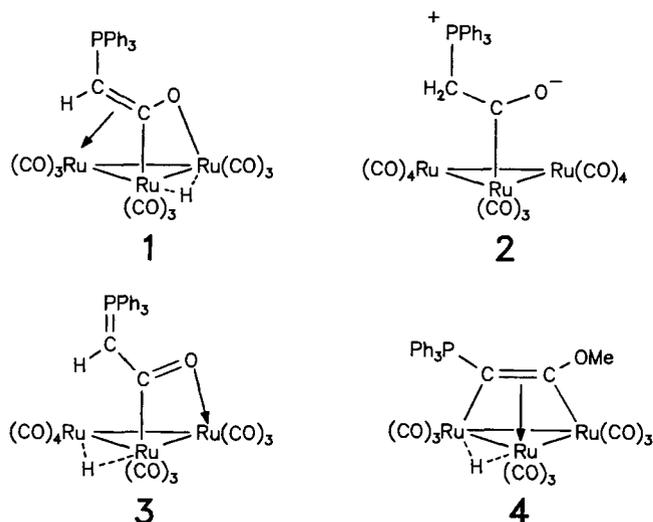
Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war die Aufindung neuartiger organischer Umwandlungen in der Ligandensphäre von Clustern. Als Ausgangscluster wurde $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ gewählt, das sich in der Reihe der homologen $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ -Cluster durch die beste Mischung von Stabilität und Reaktivität auszeichnet. Die Phosphorylid-Reagenzien

wurden variiert, um ihre Fähigkeiten als Lewis-Basen, als Carbenquellen, als Reagenzien zur oxidativen Addition und als Fragmentquellen auszuloten. Zur Interpretation der hier beschriebenen Ergebnisse müssen alle diese Fähigkeiten beansprucht werden, doch die beobachteten Cluster-Produkte entspringen schließlich alle der oxidativen Addition eines Ylid-Bausteins.

Umsetzungen

Als einfachstes Phosphor-Ylid wurde $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ eingesetzt. Beim Zusammengeben mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in THF bei -20°C lieferte es eine tiefrote Zwischenstufe, die nach Erwärmen und Aufarbeiten in den Phosphonioenolat-verbrückten Cluster **1** überging. In **1** ist das Ylid unter Hinzufügung einer CO-Einheit oxidativ an den Cluster addiert worden. Das Auftreten der Zwischenstufe und das generelle Verhalten sehr basischer Ylide gegenüber Metallcarbonylen^[5] lassen uns vermuten, daß das Reagenz $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ zunächst an einen CO-Liganden unter Bildung der zwitterionischen Verbindung **2** addiert wird. Diese könnte dann durch intramolekulare CO-Substitution und oxidative Addition in die μ -Acyl-Verbindung **3** übergehen, die dann durch erneute intramolekulare CO-Substitution das beobachtete Produkt **1** liefern würde. Für diese Sequenz spricht, daß die zu **3** analoge Osmiumverbindung aus $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$ isolierbar ist^[9]. Zum Nachweis des vermuteten Komplexes **2** setzten wir der frischen roten Reaktionslösung das Alkylierungsreagenz $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ zu, worauf die sehr zersetzliche Verbindung **4** isolierbar war. **4**, das mit Hilfe seiner Spektren identifiziert wurde, enthält einen Phosphonioalkin-Liganden, der sich auf den erwarteten Phosphoniocarben-Liganden $\text{MeO}-\text{C}-\text{CH}_2\text{PPh}_3^+$ zu-

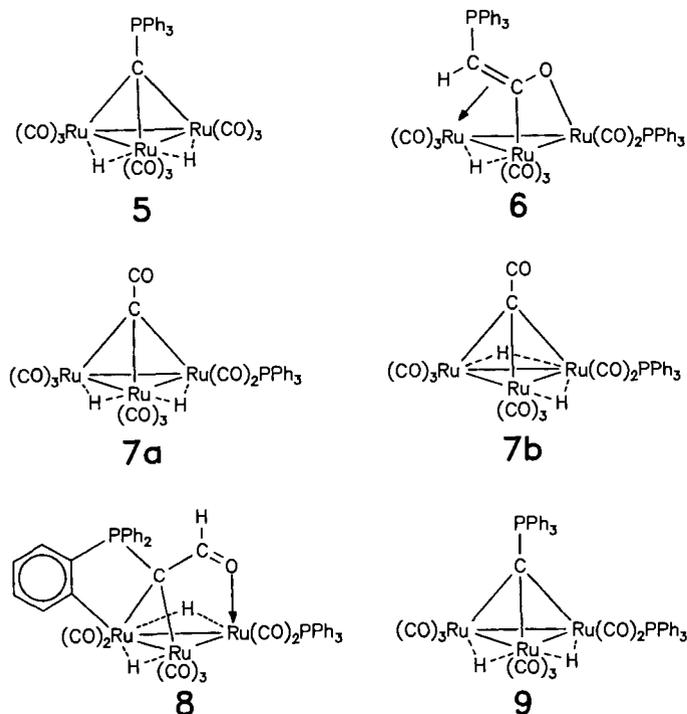
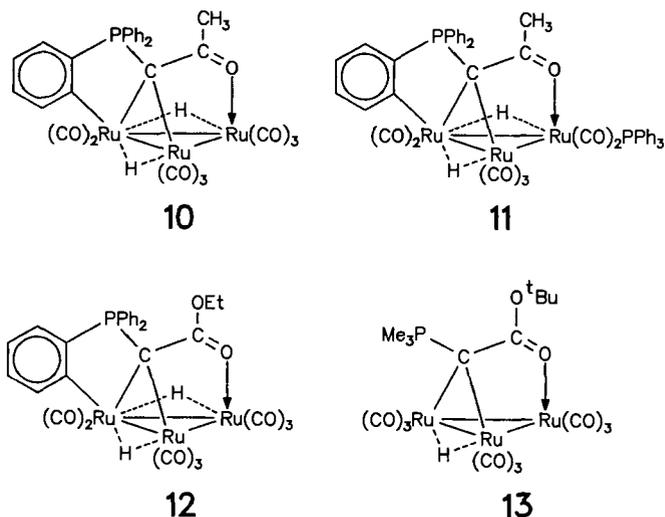
rückführen läßt, indem dieser von der CH_2 -Gruppe ein Proton abgibt und das zweite H-Atom durch oxidative Addition verliert.



Den Phosphonioenolat-verbrückten Cluster **1** erhielt man auch durch Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$, das im Vergleich zu $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ schon die zusätzliche CO-Gruppe enthält. **1** fiel dabei im Gemisch mit mehreren weiteren Clusterprodukten an. In siedendem Cyclohexan waren dies je nach Reaktionsdauer in wechselnden Mengen der Phosphoniomethylidin-verbrückte Cluster **5**, der Cluster **6** als Phosphanderivat von **1**, der Ketenylden-verbrückte Cluster **7** in Form von zwei Isomeren, das *ortho*-metallierte Phosphonioaldehyd-Derivat **8** sowie $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3$. Bei kurzer Reaktionsdauer traten nur **1** und **5** auf. Bei längerem Erhitzen verschwand **1** nach und nach, und im Produkt-

gemisch dominierten schließlich **5** und **6**. Beim Vergleich dieses Produktgemisches mit dem aus der entsprechenden $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ -Reaktion^[9] fällt auf, daß von den dort auftretenden sechs Produkten nur eines vollkommen analog zu einem hier beobachteten ist (**1**). Alle anderen lassen sich als Analoge von Vorläufern der hier auftretenden Komplexe ansehen und demonstrieren damit die größere Inertheit der Osmiumverbindungen.

Die chemischen Beziehungen der auftretenden Produkte zueinander ließen sich in einigen Fällen durch Thermolyse der isolierten Verbindungen aufklären. So ging **1** in siedendem Cyclohexan zu 31% in **5** über, was einem Verlust einer CO-Einheit und einem weiteren oxidativen Additionsschritt entspricht. **5** seinerseits wurde durch Erhitzen im gleichen Lösungsmittel zu 23% in das Isomergemisch von **7** umgewandelt. Die Cluster **7** scheinen die Endprodukte der thermischen Reaktionssequenzen zu sein und kommen als Vorläufer der phosphansubstituierten Cluster **6** und **8** nicht in Frage. Diese lassen sich eventuell auf das Reaktions-Nebenprodukt $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3$ als Ausgangsverbindung zurückführen. Tatsächlich lieferte dieses mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$ zu 16% den Cluster **6**. Dieser wiederum wandelte sich in siedendem Cyclohexan in die Cluster **7a** und **9** mit 11% bzw. 9% Ausbeute um. Damit sind mit Ausnahme von **8** Reaktionswege zu allen hier erhaltenen Clusterprodukten aufgezeigt.



Wurden weniger basische Phosphor-Ylide mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ umgesetzt, dann waren dazu höhere Temperaturen erforderlich. Dies wiederum hatte geringere Ausbeuten und ggf. Weiterreaktionen zur Folge. Im Falle der Umsetzungen von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ traten so die *ortho*-Metallierung einer Phenylgruppe am Phosphor und eine zusätzliche Substitution von CO durch PPh_3 ein, was zu den Produkten **10** und **11** führte. In analoger Weise bildete sich aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{COOEt}$ der Cluster **12**. Zur Vermeidung der *ortho*-Metallierung wurden auch einige Phosphor-Ylide mit Me_3P -Baugruppen eingesetzt. Von diesen lieferte $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{COO}^t\text{Bu}$ den zu **12** analogen Komplex **13**.

In den Clustern **10**–**13** stellt der Phosphonio keto- bzw. Phosphonioester-Ligand $\text{R}_3\text{P}-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{X}$ gegenüber der

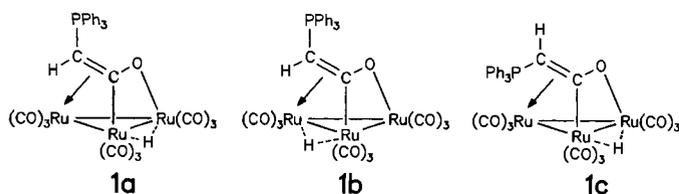
Ru_3 -Einheit den sehr geläufigen Typ des dreiatomigen $\mu_3(\eta^2, \eta^1)$ -Henkelliganden dar^[10]. Zu seiner Bildung muß im Primärschritt eine CO-Substitution durch das Ylid, dann oxidative Addition der CH-Funktion unter Substitution der zweiten CO-Gruppe und schließlich der Geometrie-begünstigte Ersatz des dritten CO-Liganden durch das Carbonyl-Sauerstoffatom des Ylid-Substituenten angenommen werden. Es ist daher wahrscheinlich, daß die weniger basischen Ylide den Cluster nicht durch eine nucleophile Reaktion am Carbonyl-C-Atom angreifen. Eine Weiterreaktion der Cluster **10–13** in Analogie zu den Umwandlungen von **1** und **5** ist dadurch beeinträchtigt, daß ihnen die zweite C–H-Funktion fehlt bzw. die wanderungsfähige PPh_3 -Gruppe nicht mehr als solche vorliegt.

Zahlreiche weitere Umsetzungen von Phosphor-Yliden mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ folgten nicht dem hier vorliegenden Schema einer oxidativen Addition. Mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ (Cyclopropylylid), $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCl}$ konnten zwar Primärreaktionen beobachtet werden, doch nach Aufarbeitung erhielt man bestenfalls Phosphanderivate von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Die Variation von Aycl-substituierten Yliden ergab ein stark variierendes Reaktionsverhalten derart, daß $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ keine isolierbaren Produkte lieferte, während $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ über die Fragmentierung des Clusters ein ganz neuartiges Reaktionssystem erschloß^[11]. Mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}[\text{CH}]_4$ (Cyclopentadienylylid) schließlich entstand ein Cluster, dessen vermutete Konstitution als μ_3 -Phosphonocyclopentadienyl-Komplex bisher nicht eindeutig abgesichert werden konnte^[12].

Produktidentifizierung

Die Konstitutionen der erhaltenen Komplexe wurden über die bereits dokumentierten Strukturanalysen von **1** und **5**^[4] und die hier beschriebenen Strukturanalysen von **6** und **13** sowie mit den spektroskopischen Daten (exp. Teil) ermittelt.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** bei Raumtemperatur mit einem Dublett ($J = 16$ Hz) bei $\delta = 2.99$ für die CH-Einheit und einem Singulett bei $\delta = -14.95$ für das Hydrid weist durch die Signalbreiten von 0.1–0.2 ppm auf eine fluktuierende Struktur hin. Dies wurde durch eine Tieftemperatur-Messung bestätigt, die bei -80°C durch jeweils drei Signale im Intensitätsverhältnis ca. 3:8:9 auf drei Isomere hinweist (Details siehe exp. Teil), die wir gemäß **1a–c** zuordnen. Die ¹H-NMR-Signale von **6**, dem PPh_3 -Derivat von **1**, entsprechen denen von **1**, deuten aber durch ihre Schärfe bei Raumtemperatur auf eine vermutlich starre Struktur hin, was der Verlangsamung der Molekülfuktuation durch den zusätzlichen Phosphanliganden entsprechen würde.



Für den alkinverbrückten Cluster **4** sind neben dem für $\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ -Cluster typischen IR-Bandenmuster mit Schwerpunkt ca. 2000 cm^{-1} besonders die ¹H-NMR-Daten charakteristisch. Das Ru-H-Signal bei $\delta = -18.13$ entspricht dem von $\text{H}_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-MeC}\equiv\text{COMe})$ bei $\delta = -17.77$ ^[13], während das OMe-Signal von **4** mit $\delta = 3.05$ ppm ungewöhnlich tief liegt, wie es auch für die OCH_2 -Resonanz von $[\text{PPN}]\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-MePh}_2\text{PC}\equiv\text{COEt})$ beobachtet wird^[14], das ebenfalls einen Phosphonioalkinliganden trägt.

Die NMR-Daten der Phosphoniomethylidin-verbrückten Cluster **5** und **9** entsprechen der für **5** bestimmten Struktur. Charakteristisch sind das ¹³C-NMR-Signal des apikalen Kohlenstoffatoms bei $\delta = 193$ und das ¹H-NMR-Signal im Hydridbereich. Ganz ähnlich ist die Situation für die beiden Isomeren des Ketenylden-verbrückten Clusters **7**, von denen **7b** die höhere Symmetrie und damit das einfachere ¹H-NMR-Spektrum hat, während die IR-Spektren recht ähnlich sind.

Die Cluster **8**, **10**, **11** und **12** unterscheiden sich nur durch den Substituenten am mittleren C-Atom des Henkelliganden. Dementsprechend ähnlich sind ihre IR-Spektren (paarweise **8/11** und **10/12**). Für **8**, das ein charakteristisches ¹H-NMR-Signal bei $\delta = 9.99$ für das Formylwasserstoffatom zeigt, gibt es ein Analogon in Form der Osmiumverbindung $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{CCHO})$ ^[9]. Auch für **10–12** liegt das ¹H-NMR-Signal des C-Substituenten (Me, Me, OEt) an charakteristischer Stelle im Spektrum. Die Hydrid-NMR-Signale im Hochfeldbereich zeigen die typischen Kopplungsmuster für die Gegenwart eines (**10**, **12**) bzw. zweier (**8**, **11**) Phosphoratom. In die Gruppe dieser Cluster gehört auch **13**, dessen einfache ¹H-NMR-Daten seiner kristallographisch bestimmten Struktur (s. u.) entsprechen. Der Grundkörper der in **8** und **10–13** vorliegenden Henkelliganden ist das Formylmethyliden, wie es z. B. im Cluster $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-CH-CHO})$ ^[15] vorkommt. Ein Versuch einer Kristallstrukturanalyse von **11** scheiterte an schlechter Kristallqualität. Bei einem R -Wert von 0.19 waren jedoch die wesentlichen Strukturmerkmale [$\mu_3\text{-R}_3\text{P}-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ -Ligand, Ort der PPh_3 -Substitution, *ortho*-Metallierung] zu erkennen.

Charakteristisch für alle Komplexe mit Triphenylphosphan-Baueinheiten sind auch die ³¹P-NMR-Signale im Bereich $\delta = 20\text{--}40$. Weiterhin liegt für jeden hier beschriebenen Strukturtyp entweder eine Strukturanalyse (**1**^[4], **5**^[4], **6**, **13**) oder ein FD-Massenspektrum (**7a**, **7b**, **8**, **9**, **13**) vor.

Strukturanalysen

Zusätzlich zu den schon dokumentierten Strukturen von **1** und **5**^[4] wurden hier diejenigen von **6** und **13** bestimmt. Damit sind die wichtigsten Arten der Anbindung des phosphorhaltigen μ_3 -Liganden (als Phosphonioenolat, als Phosphonioalkylidin und als Phosphonio-carbonyl-methylen) abgedeckt. Details dazu finden sich im experimentellen Teil.

Die Molekülstruktur von **6** ist in Abb. 1 wiedergegeben. Bei sehr weitgehender Verwandtschaft zum zugrundeliegenden Komplex **1** ist die Qualität der Strukturanalyse deutlich höher. So konnte der Hydridligand lokalisiert und verfeinert werden; das Enolat²H-Atom mußte allerdings in seiner Po-

sition fixiert werden. Über dem angenähert gleichschenkligen Dreieck aus Ru-Atomen mit Ru1–Ru3 als kürzester Kante liegt der μ_3 -Ligand so, daß sein zentrales C-Atom fast über Ru1 positioniert ist. Die Klassifizierung des μ_3 -Liganden als Phosphonioenolat beruht darauf, daß die P1–C1-Bindung mit 179 pm Einfachbindungslänge hat und sowohl die C1–C2-Bindung (142 pm) als auch die C1–O1-Bindung (131 pm) eine Länge zwischen dem Einfach- und Doppelbindungswert aufweisen. Damit ist eine zwitterionische Formulierung sinnvoll, bei der das Phosphoratom die positive und die Ru₃-Einheit die negative Ladung trägt. Die C1–C2-Bindung (142 pm) ist etwas länger als im Vinylverbrückten Cluster $\text{HO}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}_2)^{[16]}$ (140 pm) und etwas kürzer als im μ_3 -Phosphinoalkenyl-Liganden (145 pm) des Clusters $\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CH})(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)^{[17]}$. Die C1–O1-Bindung ist deutlich länger als in μ -Acyl-verbrückten Clustern, z. B. $\text{HO}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PhCH}_2\text{-C}=\text{O})$ (126 pm)^[18]. Die Zuordnung der Metall-Ligand-Wechselwirkungen als σ -Bindungen Ru2–O1 und Ru1–C1 sowie als π -Koordination von C1=C2 an Ru3 beruht auf den entsprechenden Atomabständen. So sind die Abstände Ru3–C1 (237 pm) und Ru3–C2 (229 pm) recht ähnlich. Für C1 ist jedoch auch eine Wechselwirkung zu Ru2 (250 pm) nicht auszuschließen, während der Abstand Ru1–O1 (298 pm) wohl nichtbindend ist.

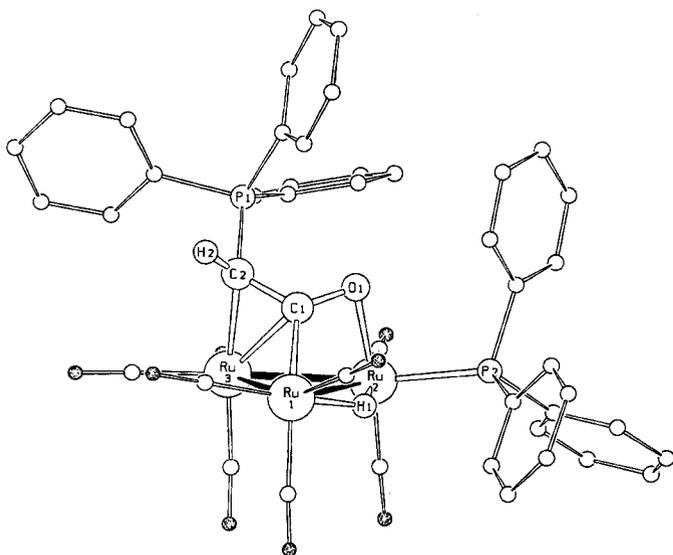


Abb. 1. Molekülstruktur von 6. Ausgewählte Bindungslängen Ru1–Ru2 289.0(1), Ru1–Ru3 275.0(1), Ru2–Ru3 286.1(1), Ru1–C1 209.0(6), Ru2–O1 212.5(4), Ru3–C1 236.9(6), Ru3–C2 228.5(6), C1–O1 130.7(8), C1–C2 141.7(9) pm

Auch die Struktur von 13 (Abb. 2) konnte einschließlich des Hydridliganden sehr genau bestimmt werden. Für den in ihr vorliegenden Henkelliganden $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}-\text{COOtBu}$ gibt es das einfachste Muster im Komplex $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-HC}-\text{COOMe})^{[19]}$ und die Alkylden-Verbrückung von Ru1 und Ru2 ist auf einfachste Weise in $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-C}-\text{NMe}_2)^{[20]}$ und $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-C}-\text{OMe})^{[21]}$ vorgebildet. In all diesen Komplexen überbrückt der Hydridligand wie der Alkyldenligand die längste der drei Ru-Ru-Bindungen. Inner-

halb des Henkelliganden von 13 ist wieder eine leicht verkürzte P–C-Einfachbindung (177 pm) und eine Delokalisation des Mehrfachbindungsanteils über die Bindungen C13–C14 (145 pm), C14–O10 (124 pm) und C14–O11 (133 pm) zu beobachten, wie es auch für $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-HC}-\text{COOMe})^{[19]}$ gilt. Die Stereochemie des Henkelliganden ist zwanglos, was man daran erkennt, daß außer Ru1–C13–Ru2 (79°) kein Winkel an C13 um mehr als 10° vom Tetraederwinkel und an C14 kein Winkel um mehr als 5° von 120° abweicht. Dem ganzen Molekül 13 läßt sich eine nichtkristallographische Spiegelebene durch die Atome C13, C14, O10 und Ru3 zuordnen.

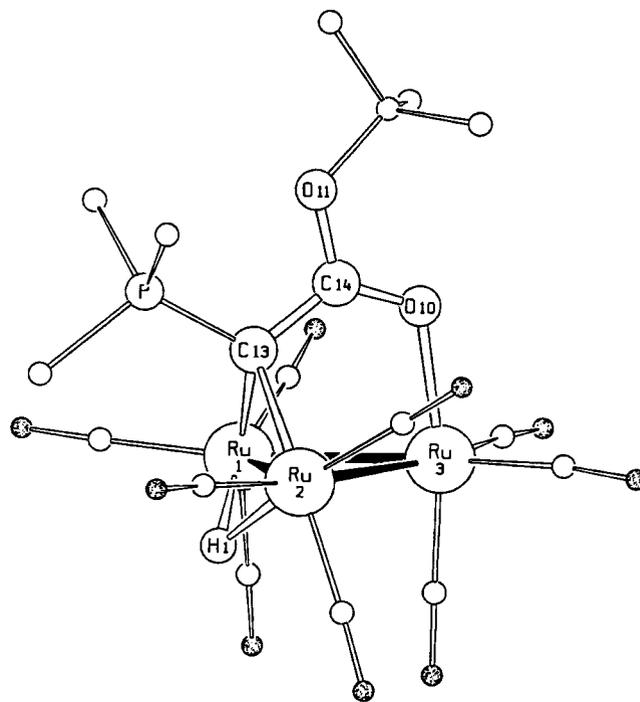


Abb. 2. Molekülstruktur von 13. Ausgewählte Bindungslängen Ru1–Ru2 279.7(1), Ru1–Ru3 276.8(1), Ru2–Ru3 277.4(1), Ru1–C13 218.9(5), Ru2–C13 219.5(5), Ru3–O10 215.6(3), C13–C14 145.1(6), C14–O10 124.2(4), C14–O11 133.4(5) pm; Bindungswinkel Ru1–C13–Ru2 79.3(1), Ru1–C13–C14 112.8(3), Ru2–C13–C14 112.3(3), C13–C14–O10 125.2(4), C14–O10–Ru3 114.7(3)°

Diskussion

Die eingesetzten Phosphor-Ylide haben mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ unter einfacher oxidativer Addition ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$ zu 1 und 6, $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{COOtBu}$ zu 13) und doppelter oxidativer Addition ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ zu 5) reagiert. Als Begleitreaktionen konnten die CO-Einschiebung und CO-Eliminierung ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2 \rightarrow 1 \rightarrow 5$) sowie eine *ortho*-Metallierung (bei 8, 10, 11 und 12) hinzukommen. In keinem Fall wurde das Ylid unter P=C-Bindungsspaltung zur Carbenquelle. Diese Spaltung trat erst bei der Phosphonioalkylidin-Ketenyliden-Umlagerung (5 → 6) auf. Die entstandenen μ_3 -Liganden lassen sich den drei Klassen Phosphonioalkylidin (5, 7, 9), Phosphonioenolat (1, 6) und Carbonylalkylidin (8, 10–13) zuordnen. Alle drei stellen aktivierte organische Molekül-

fragmente dar, deren Reaktivität noch ausgelotet werden muß.

Unter Zugrundelegung der Cluster-Oberflächen-Analogie lassen sich mit den aufgefundenen Produkt- und Strukturtypen Beziehungen zur Fischer-Tropsch-Synthese herstellen, die durch Hydrierung von CO Verbindungen mit C–O-Verknüpfungen (Oxygenate) und Kohlenwasserstoffe (Benzin, Wachse) produziert. Als Elementarschritte werden dabei die C–O-Spaltung und die CO-Inkorporation diskutiert^[22]. Umwandlungsschritte oberflächengebundener C-Atome bzw. CO-haltiger Spezies lassen sich nun aus dem Produktspektrum der Ylidreaktionen konstruieren, wie es z. B. Abb. 3 in Umkehrung der Bildung von **1** und **5** aus $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ bzw. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$ zeigt. Hierbei entspricht **a** den Clustern **5**, **7** und **9**, und **L** repräsentiert dabei die „Ligandstabilisierung“ eines oberflächengebundenen C-Atoms. Die Spezies **c** ist in **8**, **d** in **1** und **5** nachgebildet, und **e** und **f** entsprechen den plausiblen Anfangsstufen **3** und **2** der Reaktionen von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$ (s. o.). Die „Hydrierung“ der μ_3 -gebundenen „Substrate“ in Abb. 3 geschieht mit Hilfe der Hydridliganden (Umkehrung der oxidativen Addition). Die „Reaktionsprodukte“ **g** und **h** in Abb. 3 können bei der Fischer-Tropsch-Reaktion $\text{L} = \text{CO}$ enthalten, in der hier beschriebenen konkreten Chemie enthalten sie $\text{L} = \text{PPh}_3$ und sind die eingesetzten Phosphorylide. Die Ylide und ihre clustergebundenen Derivate repräsentieren in diesem Modell also die donorstabilisierten Zwischenstufen des katalytischen Prozesses. Mögliche Endprodukte kann man konstruieren, wenn man in den Spezies von Abb. 3 alle von einem Phosphor- oder Metallatom besetzten Kohlenstoff-Valenzen der μ_3 -Liganden durch Wasserstoffatome ersetzt. Aus **a** (**5**) wird so Methan, aus **d** (**1**) Ethanol und aus **c** (**8**) Acetaldehyd. Die im katalytischen Prozeß nicht faßbaren Zwischenstufen sind in den Clustern wie üblich dank der 18-Elektronen-Konfiguration aller Metallatome stabilisiert.

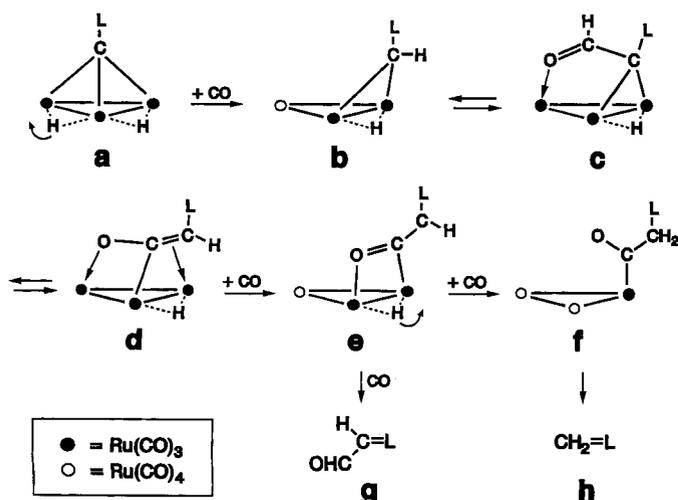


Abb. 3. Beziehung der Cluster zur Fischer-Tropsch-Synthese

Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, von der Europäischen Gemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie

gefördert. Wir danken Herrn Dr. W. Deck für Hilfe bei den NMR- und Diffraktometer-Messungen und Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für zahlreiche Massenspektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Luftausschluß in reinen und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Als „Hexan“ wird die von 60–70 °C siedende Petrolether-Fraktion bezeichnet. Zur Normaldruck-Chromatographie diente Kieselgel (0.063–0.2 mm), das 6 h bei 180 °C i. Hochvak. getrocknet worden war. Zur Mitteldruck-Chromatographie wurden Kieselgel-Fertigsäulen (Lobar, Merck-LiChroPrep Si 60, 40–63 μm , Größe B) verwendet. Zur Dünnschichtchromatographie dienten DC-Fertigplatten (Merck, Kieselgel 60). IR: Bruker IFS 25. NMR: Bruker AC 200 FL oder Varian Unity 300. UV-VIS: Perkin-Elmer 555. EI-MS: Finnigan 4000. Kristallographie: Kontrolle und Ermittlung der Raumgruppe mit Oszillations- und Weissenberg-Aufnahmen, Datensammlung mit Nonius CAD4-Diffraktometer, Strukturlösung mit SHELX^[33], Molekülgraphik mit SCHAKAL^[24].

Zur Messung von IR-Daten dienten CH_2Cl_2 -Lösungen, die NMR-Daten wurden, falls nicht anders angegeben, in CDCl_3 aufgenommen. Die Phosphor-Ylide wurden nach den gängigen Literaturvorschriften dargestellt und wenn möglich salzfrei eingesetzt. Im folgenden werden die Reaktionen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit den verschiedenen Yliden beschrieben:

– Mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$. – a) Zur Gewinnung von **1**: 160 mg (0.250 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurden in 25 ml frisch destilliertem THF gelöst, und diese Lösung wurde mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf –20 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 138 mg (0.500 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in fester Form gegeben. Die Reaktionslösung färbte sich daraufhin sofort tiefrot. Laut IR-Kontrolle hatte sich etwa 90% des Edukts umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei sie sich allmählich von Tiefrot nach Gelb verfärbte. Nach etwa 30 min wurden 57 μl (82 mg, 0.500 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ zur Entfernung von nicht umgesetztem $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ sowie von anionischen Nebenprodukten zugegeben und noch 1 h gerührt. Danach wurde die Reaktion abgebrochen, alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (2 \times 30 cm) chromatographiert.

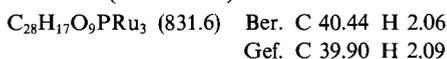
1. Fraktion (Hexan, gelb): 15 mg (9%) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; 2. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 1:1, gelb): 50 mg (23%) **1**, nach Umkristallisation aus Hexan und CH_2Cl_2 gelbe Kristalle, die sich bei 125 °C zersetzen. – IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2076 m, 2045 sst, 2017 sst, 1996 st. – $^1\text{H-NMR}$ (bei 25 °C): δ = –15.16 (s, 1H, Ru-H); 3.04 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 15.3$ Hz, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}$); 7.64–7.24 (m, 15H, Ph); bei –80 °C: **1a**: (45%) –15.16 (s, 1H, Ru-H); 3.04 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 15.3$ Hz, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}$); 7.64–7.24 (m, 15H, Ph); **1b**: (40%) –13.42 (s, 1H, Ru-H); 2.97 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 18.3$ Hz, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}$); 7.64–7.24 (m, 15H, Ph); **1c**: (15%) –15.07 (d, 1H, Ru-H), 2.33 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 15.5$ Hz, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}$), 7.64–7.24 (m, 15H, Ph).

$\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{PRu}_3$ (859.6) Ber. C 40.52 H 1.99
Gef. C 40.59 H 2.01

b) Zur Gewinnung von **4**: 160 mg (0.250 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurden in 25 ml frisch destilliertem Ether gelöst und diese Lösung auf –20 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 69 mg (0.250 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ gegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich sofort nach tiefrot. Die IR-Kontrolle ergab einen etwa 50proz. Umsatz. Zu der Reaktionslösung wurden 34 μl (49 mg, 0.300 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ gegeben, die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt und noch etwa 1 h gerührt. Danach wurde die Reaktion abgebrochen, die Reaktionslösung zur Trockne eingengt und der Rückstand über eine MPLC-Säule mit Hexan als Elutionsmittel ge-

trennt: 1. Fraktion (Hexan, gelb): 90 mg (56%) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; 2. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 1:1, gelb) 20 mg (9%) **4**, das anhand seiner Spektren identifiziert wurde. IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2060 st, 2040 m, 2005 sst, 1995 st, 1975 m, br. — $^1\text{H-NMR}$: δ = -18.13 (s, 1H, Ru-H); 3.05 (s, 3H, OCH_3); 7.74–7.17 (m, 15H, Ph).

— Mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCHO}$. — a) Zur Darstellung von **5**: 300 mg (0.469 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurden zusammen mit einem vierfachen Überschuß an $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCHO}$ (571 mg, 1.88 mmol) in 40 ml Cyclohexan suspendiert, und diese Suspension wurde zum Rückfluß erhitzt. Das Edukt war nach 60 min laut DC-Kontrolle nicht mehr nachweisbar. Die Reaktion wurde abgebrochen, das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der feste Rückstand in etwa 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und diese Lösung mit etwa drei bis vier Spatelspitzen Kieselgel versetzt. Diese Suspension wurde erneut zur Trockne eingengt und das derart auf Kieselgel aufgezogene Substanzgemisch über eine Kieselgelsäule (2 × 40 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Spur $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; 2. Fraktion: (Hexan/ CH_2Cl_2 , 4:1, gelb): 71 mg (18%) **5**, nach Umkristallisation aus Hexan und CH_2Cl_2 gelbe Kristalle vom Schmp. 152 °C. — IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2092 w, 2054 sst, 2024 sst, 1986 m, 1967 w, 1948 Sch. — $^1\text{H-NMR}$: δ = -17.72 (s, 2H, Ru-H); 7.89–7.79 (m, 4H, Ph); 7.54–7.24 (m, 11H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$: Aromatenbereich: δ = 128.6 (d, J_{PC} = 11.1 Hz); 131.1 (d, J_{PC} = 83.7 Hz); 132.3 (d, J_{PC} = 2.4 Hz); 133.8 (d, J_{PC} = 8.1 Hz); apikales C-Atom: 193.8 (s, br.). — $^{31}\text{P-NMR}$ {ext. H_3PO_4 }: δ = 31.3.



3. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 4:1, rot): 10 mg (2.4%) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3$; 4. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 1:1, gelb): 155 mg (39%) **1**.

b) Zur Darstellung von **6**, **7a**, **7b** und **8** wurde wie oben verfahren, die Reaktionsdauer wurde jedoch auf 6 h erhöht. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 9:1, gelb): 20 mg Gemisch aus **7a** und **7b**; 2. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 4:1, gelb): 68 mg (17%) **5**; 3. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 7:2, rot): 33 mg (8%) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3$; 4. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 2:1, gelb): 60 mg Gemisch aus **6** und **8**. Die einzelnen Fraktionen wurden mittels DC auf ihre Reinheit überprüft. **7a** und **7b** wurden mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit einem 3:1-Gemisch aus Hexan und CH_2Cl_2 als Elutionsmittel voneinander sowie von geringen Mengen **5** als Verunreinigung getrennt: 1. Fraktion (gelb): Spur **5**; 2. Fraktion (gelb): 10 mg (2.6%) **7a**, nach Umkristallisation aus Hexan und CH_2Cl_2 gelbe Kristalle vom Schmp. 185 °C, die jedoch für eine elementaranalytische Bestimmung in nicht ausreichender Menge anfielen. IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2085 m, 2051 sst, 2044 sst, 2027 st, 1997 m, br. — $^1\text{H-NMR}$: δ = -22.11 (dd, 1H, J_{HH} = 2.7 Hz, J_{PH} = 6.6 Hz, Ru-H); -15.57 (dd, 1H, J_{HH} = 2.7 Hz, J_{PH} = 18.3 Hz, Ru-H); 7.51–7.32 (m, 15H, Ph). — ^{13}C : δ = 70.6 (s, CCO); Aromatenbereich: 128.8 (d, J_{PC} = 12.1 Hz); 128.9 (d, J_{PC} = 10.4 Hz); 130.9 (d, J_{PC} = 3.2 Hz); 133.1 (d, J_{PC} = 46.5 Hz); 133.2 (d, J_{PC} = 11.3 Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ {ext. H_3PO_4 }: δ = 35.9.

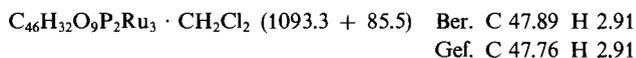


3. Fraktion (gelb): 5 mg (1.3%) **7b**, das anhand seiner Spektren identifiziert wurde: IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2089 m, 2055 sst, 2042 sst, 2034 Sch, 2017 m, 1992 m, br; $^1\text{H-NMR}$: δ = -17.35 (d, 2H, J_{PH} = 9.5 Hz, Ru-H); 7.58–7.30 (m, 15H, Ph). — $^{31}\text{P-NMR}$ {ext. H_3PO_4 }: δ = 41.9.

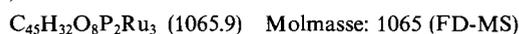


Zur Isolierung von reinem **8** wurde die 4. Fraktion, die aus der Säulenchromatographie erhalten wurde, mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit einem 2:1-Gemisch aus Hexan und CH_2Cl_2 aufgetrennt.

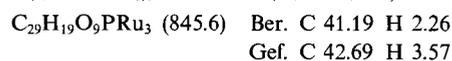
1. Fraktion (gelb): 52 mg (10%) **6**, nach Umkristallisation aus Hexan und CH_2Cl_2 orangefarbene Kristalle vom Schmp. 139 °C, die mit einem Mol CH_2Cl_2 pro Mol **6** kristallisieren. IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2051 st, 2013 sst, 1989 st, 1976 st, 1955 Sch. — $^1\text{H-NMR}$: δ = -13.25 (d, 1H, J_{PH} = 9.5 Hz, Ru-H); 2.82 (d, 1H, J_{PH} = 20.8 Hz, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}$); 7.59–7.17 (m, 30H, Ph). — $^{31}\text{P-NMR}$ {ext. H_3PO_4 }: δ = 28.6; 27.8.



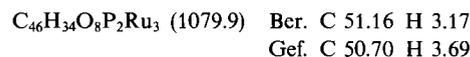
2. Fraktion (gelb): 6 mg (1.2%) **8**, das anhand seiner Spektren identifiziert wurde. IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2079 Sch, 2052 sst, 2014 sst, 1999 sst, 1976 st, br, 1954 Sch. — $^1\text{H-NMR}$: δ = -12.60 (dd, 1H, J_{PH} = 7.1 Hz, J_{PH} = 13.1 Hz, Ru-H); -11.63 (d, 1H, J_{PH} = 4.0 Hz, Ru-H); 8.02–6.94 (m, 29H, Ph); 9.99 (d, 1H, J_{PH} = 7.1 Hz, CCHO).



— Mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOCH}_3$: 120 mg (0.188 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurden zusammen mit 478 mg (1.502 mmol, achtfacher Überschuß) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOCH}_3$ in 40 ml Cyclohexan suspendiert und diese Suspension zum Rückfluß erhitzt. Nach 2.5 h wurde die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 3:1, rot): $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3$ (45 mg, 2.7%). — 2. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 3:1, rot): $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ (7 mg, 3.5%). — 3. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 3:1, orange): unbekannte Substanz, IR-Spektrum der unbekanntesten Substanz (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2072 sst, 2046 sst, 2035 sst, 2005 st, br, 1979 st, br. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 8.35–8.24 (m, 1H, *ortho*-H); 7.88–6.85 (m, 30H, Ph); 6.71–6.18 (m, 3H); 5.66–5.57 (m, 1H). — Molmasse: 950 (FD-MS). — 4. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 3:1, violett): zersetzt sich beim Eluieren, nicht isoliert. — 5. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 2:1, orange): 12 mg (8%) **10**, orangefarbenes Pulver vom Schmp. 174 °C, das wegen seiner Zersetzlichkeit durch Umkristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (5:1) nicht analytisch rein gewonnen werden konnte. IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2080 st, 2045 sst, 2012 sst, 1998 Sch, 1985 st, 1980 Sch, 1955 w. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = -12.64 (d, 1H, J_{PH} = 7.0 Hz, Ru-H); -12.0 (s, 1H, Ru-H); 1.94 (s, 3H, CH_3); 7.88–7.22 (m, 15H, Ph).



6. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 1:1, orange): 30 mg (15%) **11**, nach Umkristallisieren aus Hexan/ CH_2Cl_2 orangefarbenes Pulver vom Schmp. 124 °C. IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2050 sst, 2012 sst, 1998 st, 1972 st, 1952 Sch. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = -12.41 (dd, 1H, J_{PH} = 14.9 Hz, Ru-H); -11.90 (d, 1H, J_{PH} = 4.4 Hz, Ru-H); 1.66 (s, 3H, CH_3); 7.85–7.19 (m, 29H, Ph).



— Mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{COOEt}$: 155 mg (0.243 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurden zusammen mit 338 mg (0.970 mmol, vierfacher Überschuß) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ in 40 ml Cyclohexan gelöst, und diese Lösung wurde unter Rückfluß erhitzt. Nach 3 h war laut DC-Kontrolle keine Zunahme der Bildung an **12** mehr feststellbar. Die Reaktion wurde abgebrochen, die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Spur $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. — 2. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 3:1, gelb): 45 mg (21%) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3$. — 3. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 2:1, gelb): 17 mg (8%) **12**, nach Umkristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (5:1) gelbes Pulver, das sich oberhalb von 250 °C zersetzt. IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2078 st, 2042 sst, 2012 sst, 1997 Sch, 1982 st, 1977

Sch, 1950 w. — 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -13.30$ (d, 1H, $J_{PH} = 7.3$ Hz, Ru-H); -12.36 (s, 1H, Ru-H); 0.86 (t, 3H, $J_{HH} = 6.9$ Hz, CH_3); $3.71-4.00$ (m, 2H, CH_2); $7.95-7.17$ (m, 15H, Ph).

$C_{30}H_{21}O_{10}PRu_3$ (875.6) Ber. C 41.15 H 2.42
Gef. C 40.72 H 2.80

— Mit $Me_3P=CH-COObu$: 200 mg (0.313 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ wurden zusammen mit 476 mg (2.504 mmol, achtfacher Überschuß) $Me_3P=CHCO_2tBu$ in 30 ml Cyclohexan gelöst und diese Lösung 4 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit war dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar. Die Reaktion wurde abgebrochen, die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand über eine Kieselsäule (2×40 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan, gelb); Spur $Ru_3(CO)_{12}$. — 2. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 , 2:1, orange): 42 mg (19%) **13**, nach Umkristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (4:1) orangefarbene Kristalle vom Schmp. $132^\circ C$. IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2080 m, 2040 sst, 2030 st, 1987 st, br, 1960 w, br. — 1H -NMR: $\delta = -13.14$ (s, 1H, Ru-H); 1.22 (s, 9H, $OtBu$); 1.65 (d, 9H, $J_{PH} = 11.8$ Hz, Me_3P).

$C_{18}H_{19}O_{11}PRu_3$ (745.5) Ber. C 29.00 H 2.57
Gef. C 29.03 H 2.45
Molmasse: 745 (EI-MS)

Umsetzung von $Ru_3(CO)_{11}PPh_3$ mit $Ph_3P=CHCHO$: 100 mg (0.115 mmol) $Ru_3(CO)_{11}PPh_3$ wurden zusammen mit 139 mg (0.458 mmol, vierfacher Überschuß) $Ph_3P=CHCHO$ in 40 ml Cyclohexan suspendiert, und diese Suspension wurde unter Rückfluß erhitzt.

Tab. 1. Kristallographische Details für die Cluster **6** und **13**

	6	13
Summenformel	$C_{46}H_{32}O_9P_2Ru_3 \cdot CH_2Cl_2$	$C_{18}H_{19}O_{11}PRu_3$
Molmasse	1178.8	745.5
Krist. aus	Hexan/ CH_2Cl_2	Hexan/ CH_2Cl_2
Kristallgröße [mm]	0.5x0.3x0.2	0.4x0.2x0.2
Farbe	orange	orange
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Z	4	2
a [pm]	1177.4(2)	911.3(2)
b [pm]	1714.2(3)	971.0(2)
c [pm]	2341.6(5)	1611.4(3)
α [°]	90	98.14(3)
β [°]	92.71(3)	96.93(3)
γ [°]	90	113.91(3)
V [nm ³]	4.720(2)	1.265(4)
$d_{ber.}$ [g/cm ³]	1.66	1.96
$d_{gef.}$ [g/cm ³]	1.67	1.99
μ [cm ⁻¹]	11.63	18.47
2 θ -Bereich [°]	2-48	2-44
hkl-Bereich	$\pm h, k, \pm l$	$\pm h, \pm k, l$
Reflexe [$I \geq 3\sigma(I)$]	4497	2880
Variable	392	302
R-Wert	0.037	0.019
Restel.-Dichte [10 ⁻⁶ e/pm ³]	+0.6	+0.4
	-0.5	-0.3

Tab. 2. Atomparameter von **6**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ru(1)	1008(1)	8653(1)	436(1)	35(1)
Ru(2)	1632(1)	7036(1)	297(1)	27(1)
Ru(3)	801(1)	7641(1)	1337(1)	31(1)
H(1)	1294(53)	7902(38)	22(27)	51(20)
P(1)	3717(1)	7797(1)	1876(1)	31(1)
P(2)	2580(1)	6862(1)	-561(1)	31(1)
C(1)	2401(5)	8153(4)	886(3)	31(2)
H(2)	2709	8703	1698	50
C(2)	2529(5)	8227(4)	1488(3)	32(2)
C(3)	748(7)	9450(5)	968(4)	54(3)
C(4)	-505(8)	8723(5)	62(4)	61(3)
C(5)	1820(8)	9249(5)	-97(4)	56(3)
C(6)	2055(6)	6076(5)	649(3)	40(3)
C(7)	280(6)	6572(4)	38(3)	39(3)
C(8)	240(6)	8247(5)	1947(3)	50(3)
C(9)	915(6)	6655(5)	1707(3)	43(3)
C(10)	-655(7)	7463(4)	993(3)	42(3)
O(1)	3067(3)	7665(3)	634(2)	31(1)
O(3)	589(6)	9941(4)	1285(3)	94(3)
O(4)	-1363(6)	8718(5)	-170(3)	112(4)
O(5)	2326(7)	9606(4)	-402(3)	102(3)
O(6)	2240(5)	5466(3)	825(3)	70(2)
O(7)	-535(4)	6272(4)	-123(2)	65(2)
O(8)	-117(5)	8591(4)	2311(3)	88(3)
O(9)	877(5)	6053(4)	1920(3)	75(3)
O(10)	-1556(5)	7353(3)	814(3)	64(2)
C(11)	5049	8211	1691	33(2)
C(12)	6043(4)	7930(3)	1966(2)	49(2)
C(13)	7091	8257	1847	63(2)
C(14)	7145	8864	1453	67(2)
C(15)	6151	9145	1178	71(3)
C(16)	5103	8819	1297	54(2)
C(21)	3496	8076	2605	34(2)
C(22)	2521(3)	7824(3)	2867(2)	48(2)
C(23)	2277	8106	3407	57(2)
C(24)	3008	8640	3684	61(2)
C(25)	3983	8892	3422	64(2)
C(26)	4227	8609	2883	49(2)
C(31)	3939	6762	1819	33(2)
C(32)	4570(4)	6498(3)	1367(2)	48(2)
C(33)	4864	5712	1333	60(2)
C(34)	4529	5190	1750	66(2)
C(35)	3899	5454	2201	63(2)
C(36)	3604	6240	2235	47(2)
C(41)	2362	7636	-1095	38(2)
C(42)	1237(3)	7843(3)	-1232(2)	48(2)
C(43)	992	8414	-1644	65(2)
C(44)	1873	8779	-1919	90(3)
C(45)	2999	8572	-1782	91(3)
C(46)	3244	8001	-1370	64(2)
C(51)	2257	5993	-996	32(2)
C(52)	2474(4)	5993(2)	-1576(2)	54(2)
C(53)	2250	5327	-1905	63(2)
C(54)	1809	4662	-1654	63(2)
C(55)	1592	4662	-1074	60(2)
C(56)	1816	5328	-745	46(2)
C(61)	4113	6791	-413	34(2)
C(62)	4642(4)	6065(2)	-439(2)	44(2)
C(63)	5779	5983	-253	57(2)
C(64)	6387	6628	-41	56(2)
C(65)	5858	7354	-15	50(2)
C(66)	4721	7436	-201	42(2)
C(70)	3376(13)	850(12)	1050(6)	201(11)
Cl(1)	3713(4)	708(3)	1733(2)	174(2)
Cl(2)	4264(4)	604(2)	554(2)	136(2)

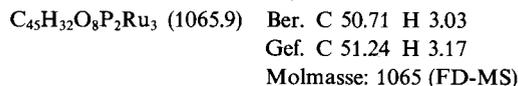
Nach 2 h war dünn-schichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar. Die Reaktion wurde abgebrochen, die Reaktionslösung zur Trockne eingengt und der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen. Diese Lösung wurde mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit einem Gemisch aus Hexan und CH₂Cl₂ (2:1) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (rosa): sehr wenig, nicht isoliert. — 2. Fraktion (gelb): Spur **8**. — 3. Fraktion (gelb): sehr wenig, nicht isoliert. — 4. Fraktion (gelb): 20 mg (16%) **6**.

Thermische Umwandlungen. — a) **1** → **5**: 50 mg (0.058 mmol) **1** wurden in 20 ml Cyclohexan gelöst und die Lösung zum Rückfluß erhitzt. Dünnschichtchromatographisch konnte mit zunehmender Reaktionsdauer das Verschwinden von **1** und die Bildung von **5** beobachtet werden. Nach 5 h war kein **1** mehr in der Reaktionslösung nachweisbar. Die Reaktion wurde abgebrochen, die Reaktionslösung zur Trockne eingengt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (2 × 20 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan/CH₂Cl₂, 4:1, gelb): 15 mg (31%) **5**.

b) **5** → **7**: 40 mg (0.048 mmol) **5** wurden in 20 ml Cyclohexan gelöst und die Lösung 20 h zum Rückfluß erhitzt. Laut DC-Kontrolle waren nach dieser Zeit zwei neue Produkte entstanden, die sich mit einem 9:1-Gemisch aus Hexan und CH₂Cl₂ als gelbe Fraktionen eluieren ließen. Die Reaktion wurde abgebrochen, die Reaktionslösung zur Trockne eingengt und der Rückstand nach Aufnahme in wenig CH₂Cl₂ mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit einem 5:1-Gemisch aus Hexan und CH₂Cl₂ als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): 3 mg (8%) **7b**. — 2. Fraktion (gelb): 6 mg (15%) **7a**. — 3. Fraktion (gelb): 15 mg (38%) **5**.

c) **6** → **7** und **9**: 100 mg (0.091 mmol) **6** wurden in 40 ml Cyclohexan gelöst und diese Lösung 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit war laut DC-Kontrolle keine Zunahme der Bildung an **7a** und **9** in der Reaktionslösung mehr feststellbar. Die Reaktion

wurde abgebrochen, die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen. Diese Lösung wurde mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit einem 2:1-Gemisch aus Hexan/CH₂Cl₂ als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): 8 mg (11%) **7a**. — 2. Fraktion (gelb): 2 mg, nicht identifiziert. — IR-Spektrum der unbekanntesten Substanz (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2084 w, 2073 Sch, 2053 sst, 1992 m, br, 1968 m, br. — 3. Fraktion (gelb): 4 mg (4%) **9**, nach Umkristallisation aus Hexan/CH₂Cl₂ (5:1) hellgelbes Pulver vom Schmp. 145°C. IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2083 Sch, 2053 m, 2035 m, 2014 sst, 1977 m, br, 1937 Sch. — ¹H-NMR: δ = -17.16 (dd, 2H, J_{PH} = 9.4 Hz, J_{PH} = 1.0 Hz, Ru-H); 7.16–7.55 (m, 26H, Ph); 7.89–7.98 (m, 4H, Ph). — ¹³C-NMR: δ = Aromatenbereich: 128.3 (d, J_{PC} = 9.8 Hz); 128.4 (d, J_{PC} = 10.2 Hz); 130.0 (d, J_{PC} = 3.3 Hz); 131.7 (d, J_{PC} = 80.1 Hz); 131.8 (d, J_{PC} = 2.3 Hz); 133.3 (d, J_{PC} = 11.2 Hz); 134.1 (d, J_{PC} = 8.1 Hz); 135.1 (d, J_{PC} = 41.3 Hz); apikales C-Atom: 192.7 (d, J_{PC} = 10.4 Hz). — ³¹P-NMR {ext. H₃PO₄}: δ = 29.5; 32.9.



4. Fraktion (gelb): 12 mg (12%) **6**.

Strukturanalysen^[25]: Kristalle wurden durch langsame Verdunstung gewonnen. Tab. 1 gibt die Details zu den kristallographischen Arbeiten. Die mit Mo-K α -Strahlung erhaltenen Meßdaten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur unterworfen^[26]. Die Strukturen wurden mit Direktmethoden gelöst und anisotrop verfeinert. Alle H-Atome wurden mit fixem C–H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor in die Berechnungen mit einbezogen. Tab. 2 und 3 enthalten die Atomparameter. Abbildungen der Moleküle mit der vollständigen Atomnumerierung wurden deponiert^[25].

Tab. 3. Atomparameter von **13**

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Ru (1)	4944 (1)	2740 (1)	1352 (1)	32 (1)
Ru (2)	6875 (1)	1360 (1)	1993 (1)	34 (1)
Ru (3)	7533 (1)	4365 (1)	2721 (1)	36 (1)
H (1)	6228 (48)	1610 (45)	962 (25)	43 (12)
P	2855 (1)	-634 (1)	1983 (1)	35 (1)
C (1)	5962 (6)	4070 (6)	615 (3)	48 (2)
C (2)	2993 (6)	1577 (5)	490 (3)	44 (2)
C (3)	4141 (6)	4079 (5)	1894 (3)	47 (2)
C (4)	7789 (6)	1432 (6)	3122 (4)	53 (2)
C (5)	8901 (6)	1993 (6)	1605 (3)	52 (2)
C (6)	6308 (6)	-782 (6)	1571 (3)	46 (2)
C (7)	9400 (7)	4903 (6)	3620 (4)	60 (2)
C (8)	7400 (6)	6298 (6)	2990 (3)	48 (2)
C (9)	8820 (6)	4967 (5)	1917 (3)	47 (2)
O (1)	6577 (4)	4827 (5)	169 (3)	72 (2)
O (2)	1812 (4)	1050 (5)	-8 (2)	69 (2)
O (3)	3633 (5)	4862 (5)	2205 (3)	80 (2)
O (4)	8309 (6)	1420 (5)	3798 (3)	89 (2)
O (5)	10076 (5)	2342 (5)	1351 (3)	84 (2)
O (6)	6148 (5)	-2021 (4)	1390 (3)	70 (2)
O (7)	10582 (6)	5321 (6)	4097 (3)	106 (3)
O (8)	7423 (6)	7486 (5)	3145 (3)	80 (2)
O (9)	9633 (4)	5373 (4)	1430 (2)	65 (2)
C (10)	3068 (6)	-1881 (5)	2673 (3)	50 (2)
C (11)	895 (5)	-605 (5)	1999 (3)	50 (2)
C (12)	2630 (6)	-1624 (5)	903 (3)	51 (2)
C (13)	4524 (5)	1222 (4)	2268 (3)	32 (2)
C (14)	4683 (5)	2017 (5)	3131 (3)	33 (2)
C (15)	3425 (6)	1900 (5)	4428 (3)	45 (2)
C (16)	1979 (7)	573 (7)	4601 (4)	73 (3)
C (17)	3060 (7)	3268 (7)	4387 (4)	64 (3)
C (18)	4962 (7)	2266 (7)	5056 (3)	61 (3)
O (10)	5760 (3)	3321 (3)	3482 (2)	41 (1)
O (11)	3544 (3)	1250 (3)	3553 (2)	40 (1)

[1] H. Vahrenkamp, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 643–649.
 [2] H. Vahrenkamp, in *Organometallics in Organic Synthesis 2* (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer-Verlag, Berlin, **1989**, S. 235–254.
 [3] D. S. Bohle, V. F. Breidt, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1111–1118.
 [4] D. S. Bohle, D. Heineke, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 938–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 896–897.
 [5] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907–927.
 [6] M. R. Churchill, F. J. Rotella, E. W. Abel, S. A. Mucklejohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5820–5821.
 [7] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, J. R. Sharpley, J. B. Keister, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2357–2358.
 [8] T. Albiez, D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1025–1034.
 [9] A. J. Deeming, D. Nuel, N. I. Powell, C. Whittaker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 757–764.
 [10] G. Lavigne in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1990**, S. 201–302.
 [11] D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 365–371, nachstehend.
 [12] D. Heineke, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
 [13] M. R. Churchill, J. C. Fettinger, J. B. Keister, R. F. See, J. W. Ziller, *Organometallics* **1985**, *4*, 2112–2116.
 [14] M. P. Jensen, M. Sabat, D. H. Johnston, L. M. Jones, D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 279–294.
 [15] A. J. Arce, A. J. Deeming, M. B. Hursthouse, N. P. C. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1861–1864.
 [16] A. G. Orpen, D. Pippard, G. M. Sheldrick, K. D. Rouse, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 2466–2472.
 [17] R. Gobetto, E. Sappa, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, M. J. Mays, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 807–811.
 [18] B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. I. Odiaka, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, C56–C66.

- ^[19] M. R. Churchill, T. S. Janik, T. B. Duggan, J. B. Keister, *Organometallics* **1987**, *6*, 799–805.
- ^[20] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1843–1853.
- ^[21] M. R. Churchill, L. R. Beanan, H. J. Wassermann, C. Bueno, Z. A. Rahman, J. B. Keister, *Organometallics* **1983**, *2*, 1179–1186.
- ^[22] C. K. Roofer-DePoorter, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 447–474.
- ^[23] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1986–1992**.
- ^[24] E. Keller, Universität Freiburg, **1988–1992**.
- ^[25] Weitere Einzelheiten zu den Strukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320544 (für **6**) und 320545 (für **13**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats, angefordert werden.
- ^[26] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.

[370/92]