

Reaktivität von Phosphor-Ylid-Derivaten auf Ru₃-Clustern: Umwandlungen durch Alkin-Insertion

Daniel Heineke 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 / Triply bridging organic ligands / Alkyne insertion

Reactivity of Derivatives of Phosphorus Ylides on Ru₃ Clusters: Interconversions due to Alkyne Insertion

The Ru₃ clusters with triply bridging organic ligands derived from phosphorus ylides undergo interconversions by insertion of alkynes. The phosphonomethylidene-bridged cluster H₂Ru₃(CO)₉(μ₃-C-PPh₃) (**1**) inserts alkynes either into one Ru-H bond (HC≡CSiMe₃, EtC≡CEt) forming μ₂-vinyl-Ru₃ complexes or into the Ru₃-μ₃-C unit (HC≡CSiMe₃, PhC≡CPh) converting it into a μ₃-allyl ligand, e.g. in Ru₃(CO)₈(PPh₃)(μ₃-Ph₃P-C≡CH≡CSiMe₃) (**6**). HC≡CPh induces fragmentation of **1**. The phosphonio enolate-bridged clusters HRu₃(CO)₉(μ₃-Ph₃P-CH-CO) (**2a**) and HRu₃(CO)₈(PPh₃)(μ₃-Ph₃P-CH-CO) (**2b**) insert alkynes (HC≡CPh, PhC≡CPh,

HC≡CSiMe₃, EtC≡CEt) into the Ru-H bond to form μ₂-vinyl-bridged derivatives, e.g. Ru₃(CO)₈(μ₃-Ph₃P-CH-CO)(μ₂-RC=CHR') (**9**). In addition, the alkyne reactions of **2a** induce cluster opening with concomitant CO and alkyne incorporation into the organic ligand and formation of an oxaruthenol-derived trinuclear complex **11**, as proved by an X-ray structure determination of the PhC≡CPh product **11b**. For the cluster H₂Ru₃(CO)₇(PPh₃)(μ₃-C₆H₄Ph₂P-C(O)Me) (**3**) containing an *ortho*-metalated phosphonio ketone ligand, only alkyne insertion into one or two Ru-H units is observed.

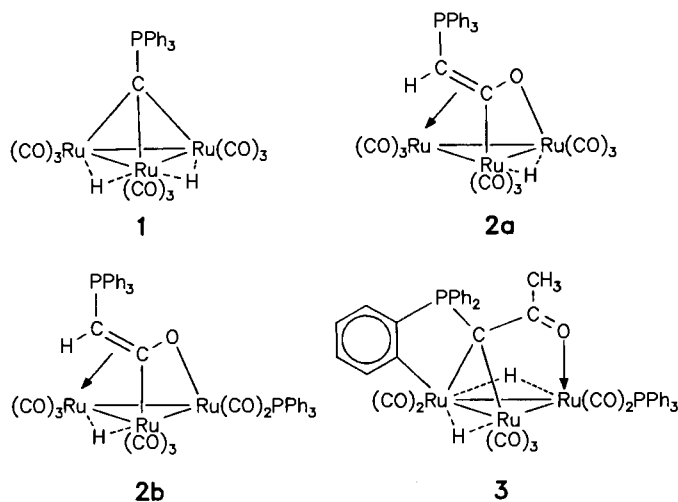
Die in der vorstehenden Arbeit^[1] beschriebenen Umsetzungen von Phosphor-Yliden mit Ru₃(CO)₁₂ hatten zu Ru₃-Komplexen geführt, deren μ₃-verbrückende organische Liganden ungewöhnliche Molekülfragmente darstellen. Ihre Konstitution als Alkylden- oder Alkylidin-Bausteine ließ eine dementsprechende ungewöhnliche Reaktivität vermuten. Wir schlossen deshalb an die Synthese der Verbindungen die Untersuchung ihres Reaktionsverhaltens an. Es wurden dazu die gut zugänglichen Ylid-Abkömmlinge **1**–**3** untersucht.

des Clusters wurde deshalb die Einwirkung verschiedener Alkine auf die Komplexe untersucht. Als primäre Reaktionsschritte wurden dabei die Insertionen in die Ru-H-Funktionen bzw. zwischen die Metallatome und die μ₃-Liganden erwartet.

Reaktionen zwischen organisch substituierten Clustern und Alkinen sind schon in großer Zahl beschrieben^[2–4]. Detaillierte Untersuchungen liegen auch zu μ₃-Alkylidin-Ru₃-Clustern^[5], die mit **2** verwandt sind, und zur Alkin-Einschiebung in die Metall-Wasserstoff-Funktionen von Os₃-Clustern^[6] vor. Reaktionen von Ylid-abgeleiteten μ₃-Liganden wie denen in **1**–**3** sind jedoch noch nicht bekannt, wengleich die zugrundeliegenden phosphorfreien μ₃-Liganden Methylidin^[7] (vgl. **1**), Keten bzw. Enolat^[8] (vgl. **2**) und Acetondiyol^[9] (vgl. **3**) sowie einige ihrer Reaktionen beschrieben sind. Es stellte sich deshalb auch die Frage, inwieweit der Phosphonio-Substituent die Reaktivitätsmuster dieser Liganden beeinflussen würde.

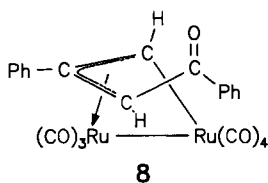
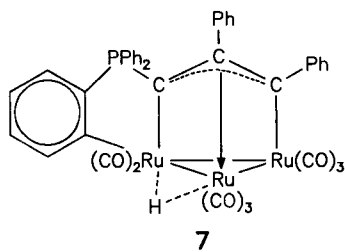
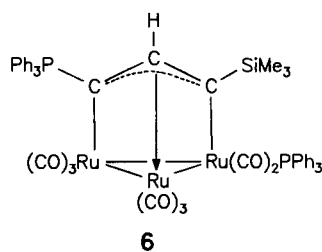
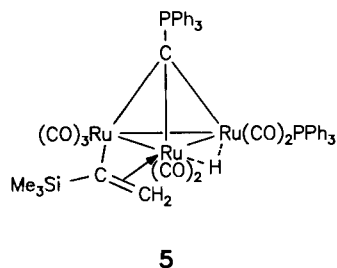
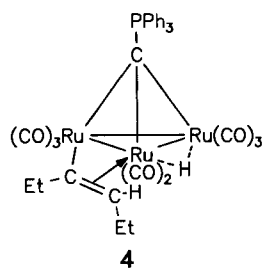
Umsetzungen

Der Phosphonomethylidin-verbrückte Cluster **1** zeigte kein einheitliches Reaktionsverhalten gegenüber verschiedenen Alkinen. Die einfachste Reaktion, die Einschiebung des Alkins in die Ru-H-Funktion, konnte nicht in Form der Bildung analysenreiner Produkte verwirklicht werden. Sie findet bei der Umsetzung mit 3-Hexin vermutlich statt, welche den massenspektroskopisch identifizierten Komplex **4** lieferte. Möglicherweise tritt sie als Nebenreaktion zusammen mit einer CO-Substitution durch PPh₃ bei der Umsetzung mit HC≡CSiMe₃ ein, wobei der spektroskopisch iden-

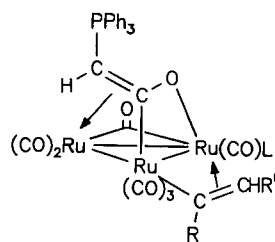


Der ungesättigten Natur der μ₃-Liganden in **1**–**3** sollte eine Affinität zu ungesättigten Reagenzien entsprechen. Mit dem Ziel einer organischen Synthese in der Ligandensphäre

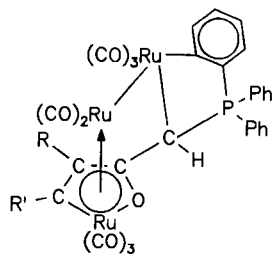
tifizierte Komplex **5** entstand. Hauptprodukt dieser Umsetzung war aber der allylartig verbrückte Cluster **6**, der einer Einschiebung zwischen die Metallatome und den Methylidinliganden (wieder zusammen mit einer CO/PPh₃-Substitution) entspringt. Ein ähnliches Reaktionsmuster ergab sich für die Umsetzung mit PhC≡CPh. Im entstehenden Cluster **7** ist neben der allylartigen Anbindung des μ₃-Liganden noch die *ortho*-Metallierung einer *P*-Phenyl-Gruppe eingetreten.



Ungewöhnlich waren die Umsetzungen von **1** mit weiteren Alkinen. Das einzige Produkt der Reaktion mit HC≡CPh war der Zweikernkomplex **8**. Dieser, der in der nachstehenden Arbeit^[10] ausführlich beschrieben wird, verlangt zu seiner Bildung hier einen undurchsichtigen Reaktionsweg mit einer Fragmentierung des Clusters, der Übertragung eines H-Atoms auf den μ₃-Liganden und der Abspaltung einer Phenylgruppe von der PPh₃-Einheit.

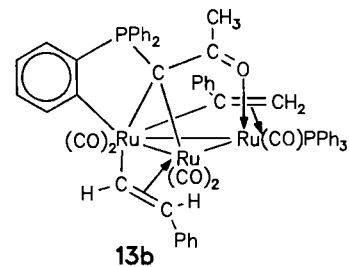
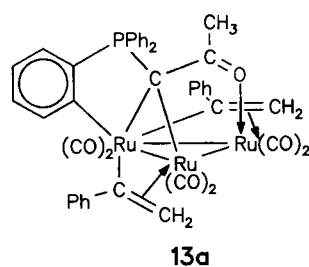
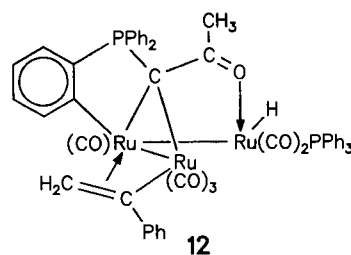


10a - c : L = PPh₃



Bei den Umsetzungen der Phosphonioenolat-verbrückten Cluster **2a** und **b** mit Alkinen war die Ru-H-Insertion unter Ausbildung von μ-Alkenyl-Liganden die dominierende Reaktion. Sie lieferte mit HC≡CPh, PhC≡CPh und EtC≡CEt aus **2a** die Cluster **9a-c** und aus **2b** die Cluster **10a-c**. Zusätzlich ergab sich aus **2a** und HC≡CSiMe₃ der Cluster **9d**. Diese hier leicht und in akzeptablen Ausbeuten (außer für **10c**) verlaufende Reaktion ist in der Clusterchemie häufig beobachtet worden^[2-4,6].

Zusammen mit den Produkten **9** entstanden aus der Umsetzung von **2a** mit den Alkinen die Dreikernkomplexe **11a-c**. Von diesen konnten **11a** und **c** nur in sehr geringer Menge erhalten werden, so daß sie über ihre Spektren identifiziert werden mußten. Von **11b** ließ sich dagegen zeigen, daß seine Menge im Verlauf der Reaktion auf Kosten von der an **9b** zunimmt, und daß isoliertes **9b** in Gegenwart des zu seiner Bildung benötigten Alkins PhC≡CPh in **11b** übergeht. Die Konstitution der Cluster **11** konnte nur über eine Strukturanalyse (s. u.) ermittelt werden. Ihre Entstehung ist danach rational nachzuvollziehen: sie verlangt die Öffnung einer Ru-Ru-Bindung unter dem Einfluß des Alkins, die Verknüpfung des Alkins mit dem Phosphonioenolat, die Ausbildung der Oxa-ruthena-cyclopentadienyl-Einheit unter Abspaltung von Wasserstoff und die *ortho*-Metallierung einer *P*-Phenylgruppe. Jeder Einzelschritt dieser Sequenz ist bekannt^[11], ihre Zusammenfügung unter Ausbildung des Oxaruthenol-Komplextyps **11** ist aber neu.



Nicht so ergiebig waren die Umsetzungen des Phosphonioenolat-verbrückten Clusters **3** mit Alkinen. Allein mit HC≡CPh konnten Verbindungen isoliert werden, die allerdings nur über ihre Spektren identifiziert wurden. Hauptprodukte waren **12** und **13a**. In geringen Mengen fiel daneben **13b** an. Im Verlauf der Reaktion änderte sich das Mengenverhältnis von **12** und **13a** rasch zugunsten von **13a**. Damit ist klar, daß beide Ru-H-Funktionen von **3** nacheinander zur Insertion des Alkins genutzt werden.

	a	b	c	d
R	Ph	Ph	Et	SiMe ₃
R'	H	Ph	Et	H

Spektren und Konstitutionen

Von den Komplexen **4**, **7**, **9a** und **13a** liegen FD-Massenspektren vor, die die angenommenen Zusammensetzungen bestätigen, die Komplexe **11** wurden durch die Strukturanalyse von **11b** abgesichert. Zusammen mit dieser Information wurden über die Spektren (exp. Teil) die Konstitutionszuordnungen getroffen, bezügl. **8** vgl. Lit.^[10]

Für die ¹H-NMR-Spektren von Clustern mit μ -Vinylverbrückung gibt es typische Signallagen ($\delta = 2-5$) und Kopplungsmuster^[13]. Damit war für die Cluster **5**, **9**, **10**, **12** und **13** sowohl das Vorhandensein von Vinylliganden zu erkennen als auch die Orientierung der in die Ru-H-Funktion eingeschobenen terminalen Alkine festzulegen. So treten für die chemisch verschiedenen H-Atome der Vinyl-CH₂-Gruppen in **5**, **9a**, **9d**, **10a** und **13a** nur Singulets auf, und in **12** ist die H-H-Kopplung für diese beiden H-Atome (2.8 Hz) ebenfalls klein. Dies entspricht dem Vorliegen geminaler H-Atome im Vinylliganden^[12]. Allein bei **13b** machen ein Dublett bei sehr tiefem Feld ($\delta = 9.77$) und ein Dublett im üblichen Bereich ($\delta = 4.97$) mit großer Kopplungskonstante (14.5 Hz) auf vicinal *trans*-ständige H-Atome in einem der Vinylliganden aufmerksam, während der andere wieder ¹H-NMR-Signale im üblichen Bereich ($\delta = 3.37$ und 3.96) ohne H-H-Kopplung zeigt. Die Cluster **4** und **9c**, die der Insertion des 3-Hexins entspringen, zeigen schwer interpretierbare ¹H-NMR-Spektren für ihre Vinyliganden. Wegen der Chiralität der Cluster liegen diastereotope Methylenprotonen vor, deren Signale durch die zahlreichen Kopplungen zu breiten Multipletts aufgespalten sind. Aus den Signalintensitäten der einzelnen Multipletts kann jedoch einigermaßen sicher auf das Vorliegen der substituierten Vinyliganden geschlossen werden.

Wichtigstes Indiz für das Vorliegen des allylartigen Liganden Ph₃PC \equiv CH \equiv CSiMe₃ in **6** ist neben der chemischen Erfahrung ähnlicher Alkinreaktionen alkydinverbrückter Rutheniumcluster^[13] das Auftreten des ¹H-NMR-Signals der zentralen CH-Einheit bei $\delta = 5.84$ mit einer großen (17.5 Hz) und einer kleinen (5.1 Hz) P-H-Kopplungskonstanten, vgl. Lit.^[14] Die Evidenz für die Konstitution von **7** ist indirekt: das noch vorhandene Hydrid-NMR-Signal ($\delta = -18.25$) und das Fehlen von ¹H-NMR-Signalen im Bereich für μ -Vinyliganden schließen Formulierungen analog zu **5** oder **6** aus; und die Tieffeldlage eines Teils des aromatischen Multipletts weist auf eine *ortho*-Metallierung hin.

Zur Konstitutionszuordnung der Cluster **9** trugen auch die IR-Spektren im CO-Bereich bei. Sie sind sehr ähnlich denjenigen des strukturanalytisch abgesicherten Clusters Ru₃(CO)₉(μ_3 -MeNNHMe)(μ_2 -PhC=CH₂)^[15], der eine verbrückende CO-Gruppe enthält. Zudem ist das ¹H-NMR-Signal für das einzelne H-Atom des Phosphonioenolat-Liganden^[1] eine gute Sonde, denn es ist aufgrund der charakteristischen P-H-Kopplungskonstanten von etwa 17 Hz leicht von den übrigen Signalen zu unterscheiden. Diese IR- und ¹H-NMR-Argumente sind sinngemäß auch auf die Konstitutionen der Cluster **10** zu übertragen. Bei den ungewöhnlichen Komplexen **11** war den Spektren praktisch keine Information zu entnehmen, außer über die Inkorporation

des Alkins. Daher war die Strukturanalyse unerlässlich.

Die Konstitutionsaussagen für die Cluster **12** und **13** sind aufgrund der Spektren auch ohne Elementaranalysen einigermaßen sicher. Für alle drei gehen die *ortho*-Metallierung, das Vorliegen der CH₃CO-Henkeleinheit und die Art der Vinyliganden aus den ¹H-NMR-Spektren hervor. Für **12** machen die ungewöhnlich niedrige Lage des Hydrid-NMR-Signals ($\delta = 8.81$) und die ungewöhnlich hohe Lage eines Vinyl-CH-Signals auf eine untypische Bindungssituation aufmerksam. Diese könnte in dem Fehlen einer Metall-Metall-Bindung bestehen, wie im Formelbild angegeben. Denn zwei Vergleichssubstanzen, HOs₃(CO)₁₀(HCCHCHO)^[16] und Ru₃(CO)₉(μ_3 -HNNMe₂)(μ_2 -PhC=CH₂)^[15], zeichnen sich bei vergleichbaren NMR-Charakteristika durch offene Metallatom-Dreiecke aus. Die Cluster **13a** und **b**, die sich durch einen Phosphanliganden und durch die Orientierung der beiden Vinylgruppen unterscheiden, zeigen wie schon diskutiert die dazu passenden ¹H-NMR-Spektren.

Einfache NMR-Information, die allen angegebenen Konstitutionen entspricht, besteht in dem Auftreten eines ¹H-NMR-Signals für den Hydridliganden in **4**, **5**, **7** und **12** sowie in dem Auftreten eines ³¹P-NMR-Signals für **4**, **7**, **9b**, **11a** und **13a** bzw. zweier ³¹P-NMR-Signale für **5**, **6**, **10a** und **12**, alle im PPh₃-Bereich bei $\delta = 15-30$.

Strukturanalyse von 11b

Das unerwartete Ergebnis der Strukturbestimmung von **11b** ist in Abb. 1 wiedergegeben. Details dazu gibt der experimentelle Teil.

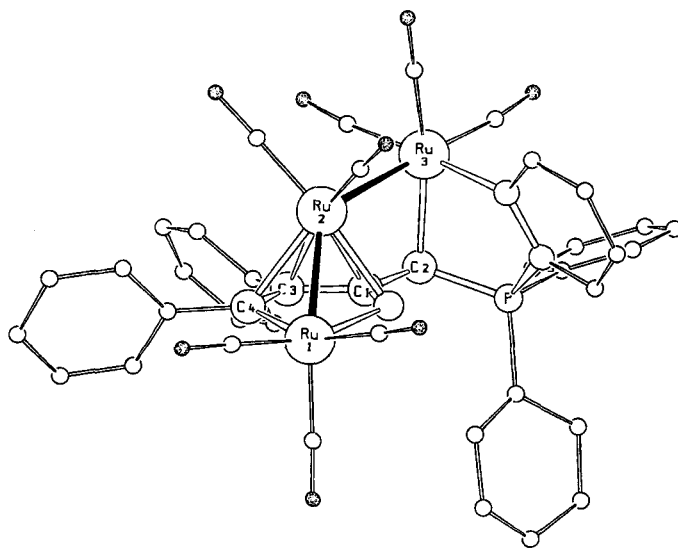


Abb. 1. Molekülstruktur von **11b**. Ausgewählte Bindungslängen: Ru1–Ru2 269.0(1), Ru2–Ru3 280.5(1), Ru1–O1 211.4(6), Ru1–C4 203.6(8), O1–C1 134.5(10), C1–C3 144.6(12), C3–C4 144.8(13), Ru2–O1 218.4(6), Ru2–C1 224.3(8), Ru2–C3 230.0(8), Ru2–C4 230.4(8), C1–C2 145.8(12), Ru3–C2 224.5(8) pm

Im Molekül von **11b** sind die Komponenten der Ausgangsverbindung **2a** und das Reagens PhC \equiv CPh auf neuartige Weise zusammengefügt. Bezüglich der Ausgangssi-

tuation läßt sich erkennen, daß der CO-Teil des Phosphonienolat-Liganden nach wie vor mit zwei Metallatomen verknüpft ist, während der R_3PCH -Teil an das dritte Metallatom gebunden ist. Das Alkin ist an die Stelle einer Metall-Metall-Bindung (vormals Ru1–Ru3) getreten und mit zwei Metallatomen und dem CO-Kohlenstoff verknüpft. Im Ergebnis ist ein Oxaruthenacyclopentadienyl-Ring entstanden, der die R_3PCH -Gruppe als Substituenten trägt. Dieser Heterocyclopentadienyl-Ring wirkt gegenüber dem mittleren Rutheniumatom als π -Ligand, so daß diese zweikernige Einheit ein Oxaruthenol darstellt. An dem Oxaruthenol hängt als externer Bestandteil das $CH-PR_3-Ru_3$ -Gerüst, festgehalten durch die Ru2–Ru3-Bindung, die Ru3–C2-Verknüpfung und die *ortho*-metallierte *P*-Phenylgruppe.

Der organische Ligand $PhC\equiv CPh-C(O)-CH-PPh_2-C_6H_4$ in **11b** ist bis jetzt ohne Vorbild. Seine Oxaruthenol-Verknüpfung ist jedoch in den Verbindungen $HRu_2(CO)_6[PhC\equiv CH-C(O)Me]^{[17]}$ und $FeCo[P(OMe)_3](CO)_5[PhC\equiv CMe-C(CO)Me]^{[18]}$ annähernd vorgebildet. Wie dort tritt in **11b** eine Delokalisation über die C–C-Bindungen des Rings ein. Die C–O-Bindung des Ringes ist in **11b** ca. 10 pm länger als in den Vergleichsverbindungen, weil sie im Gegensatz zu dort an zwei Metallatome geknüpft ist und als Vierelektronen-Donor beansprucht wird. Der Bindungsausgleich erstreckt sich damit über den ganzen Metalla-Heterocyclus in **11b**.

Im Vergleich zum Phosphonienolat-Liganden in **2**^[1], aus dem das Oxaruthenol in **11b** hervorgeht, ist die C–O-Bindung geringfügig (4 pm) aufgeweitet, ebenso wie die externe C1–C2-Bindung (4 pm). Dies entspricht dem zunehmenden Verlust des Mehrfachbindungsanteils in der Acyl-Einheit von $Ph_3P=CH-CHO$ über **2** nach **11** bzw. in einem CO-Liganden von $Ru_3(CO)_{12}$ über **2** nach **11**. Alle übrigen Strukturdetails von **11b** (*ortho*-Metallierung, Ru_3 -Gerüst) bewegen sich im Rahmen von Erfahrungswerten.

Diskussion

Wie schon bei der Synthese der Cluster aus $Ru_3(CO)_{12}$ und Yliden beobachtet^[1,10], zeigt sich auch bei ihren Alkinreaktionen eine große Variabilität. Zwar wird die Einschlebung des Alkins in die Ru–H-Funktion (Bildung der μ -Vinyl-Komplexe) als einfachste Reaktion am häufigsten beobachtet, doch treten bei allen drei Typen von Ausgangsverbindungen Alternativ- oder Folgereaktionen dazu ein. So führt ausgehend vom Phosphoniomethylidin-verbrückten Cluster **1** der Alkin-Einbau unter Wasserstoff-Abspaltung zu den allylartig verbrückten Clustern **6** und **7** mit verschiedenen Strukturtypen. Hierbei ist die Insertion eines Alkins zwischen die Metallatome und einen μ_3 -Alkyldin-Liganden in der Rutheniumchemie geläufig^[5], der in **6** und **7** vorliegende Phosphonioallyl-Ligand ist aber noch nicht beschrieben. Am ähnlichsten ist ihm der entsprechende Ligand in den einkernigen Komplexen $(CO)_4M(Ph_3PCHCH_2)$ ($M = Cr, Mo, W$)^[19].

Während die Abbaureaktion sowohl des Clusters als auch des Phosphoniomethylidin-Liganden bei der Umsetzung von **1** mit $HC\equiv CPh$ zum nachstehend beschriebenen **8**^[10]

nicht leicht nachzuvollziehen ist, sind die massiven konstitutionellen Veränderungen beim Übergang von **2a** mit Alkinen in die Cluster **11** schrittweise zu beschreiben. So sind die Öffnung von Metall-Metall-Bindungen durch Einschlebung von Alkinen^[2], die Bildung von Oxametallol-Komplexen aus carbonylhaltigen Komplexen und Alkinen^[17,18] und die *ortho*-Metallierung von *P*-Phenyl-Gruppen durch Rutheniumkomplexe^[11] geläufige Reaktionen. Auch die bei der Bildung von **11** nötige Freisetzung von zwei Wasserstoffatomen ist nachzuvollziehen. So war die Umwandlung von **9b** in **11b** nur in Gegenwart von freiem $PhC\equiv CPh$ durchführbar, was auf eine Hydrierung des primär inserierten Alkins in **9b** zu $PhCH=CHPh$ hindeutet, wobei das zweite Wasserstoffatom dazu aus der *ortho*-Metallierungsreaktion stammt. Führt man die Bildung von **11** auf die Entstehung von **2a** aus $Ru_3(CO)_{12}$ und $Ph_3P=CH_2$ zurück, so sind hier schrittweise die P–C-Einheit, ein C–O-Baustein und das Alkin zusammengesetzt worden. Im Sinne der Cluster-Oberflächen-Analogie macht dies darauf aufmerksam, daß bei einem entsprechenden katalytischen Prozeß sich sowohl die Substratbausteine als auch die Metallatome hin- und herbewegen.

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 NMR-Spektren, Frau F. Sahin für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten, Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für die FD-Massenspektren und Prof. D. Fenske, Karlsruhe, für den kristallographischen Datensatz.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Arbeiten waren wie vorstehend beschrieben^[1]. Die Ausgangskomplexe entstammten der vorstehenden Arbeit^[1], die verwendeten Alkine waren käuflich erworben. – IR: CH_2Cl_2 -Lösungen. – NMR: falls nicht anders angegeben, in $CDCl_3$ aufgenommen.

Die Charakterisierung der neuen Komplexe erfolgt gemeinsam in Tab. 1.

Alkinreaktionen von 1. – a) *Mit $EtC\equiv CEt$:* Zur Lösung von 111 mg (0.134 mmol) **1** in 20 ml Cyclohexan wurden mit einer Mikrospritze 88 mg (121 μ l, 1.07 mmol, 8facher Überschuß) 3-Hexin gegeben, und die Reaktionslösung wurde 3.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit konnte dünnschichtchromatographisch keine Steigerung der Ausbeute an **4** mehr festgestellt werden. Die Reaktion wurde abgebrochen und die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (orange): 25 mg (23%) **1**. – 2. Fraktion (gelb): 10 mg (9%) **4**, das durch Umkristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (4:1) nicht analysenrein erhalten werden konnte. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2095 w, 2076 m, 2058 st, 2020 sst, 2002 Sch, 1980 st, br, 1965 Sch$. – ¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -20.67$ (s, 1H, RuH); 0.43 (t, 3H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_2CH_3); 1.72–1.58 (m, 1H, $=CH_aH_bCH_3$); 2.05 (d, 3H, $J_{HH} = 5.9$ Hz, $=CCH_2CH_3$); 3.05–2.13 (m, 2H, CH_2CH_3); 4.46–4.40 (m, 1H, $=CH_cCH_3$); 4.94 (d, 1H, $J_{HH} = 11.3$ Hz, $CHCH_2CH_3$); 7.62–7.25 (m, 11H, Ph); 7.86–7.72 (m, 4H, Ph). – ³¹P-NMR {ext. $P(OMe)_3$ }: $\delta = 27.2$

b) *Mit $HC\equiv CSiMe_3$:* Zur Lösung von 67 mg (0.081 mmol) **1** in 20 ml Cyclohexan wurde mit einer Mikrospritze ein vierfacher

Überschuß (31 mg, 46 μ l, 0.32 mmol) $Me_3SiC\equiv CH$ gegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit war dünn-schichtchromatographisch nur ein sehr geringer Umsatz nachweisbar. Daher wurden nochmals 31 mg (46 μ l, 0.32 mmol) $Me_3SiC\equiv CH$ zur Reaktionslösung gegeben. Nach weiteren 60 min wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (orange): 31 mg (46%) **1**. – 2. Fraktion (orange): 8 mg (9%) **6**, nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (3:1) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 146°C. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2054$ sst, 2023 st, 1995 sst, 1991 sst, 1954 sst, 1937 m, 1923 Sch. – 1H -NMR: $\delta = 0.05$ (s, 9H, Me_3Si); 5.84 (dd, 1H, $^3J_{PH} = 17.5$, $^4J_{PH} = 5.1$ Hz, $Ph_3PCCHSiMe_3$); 8.08–7.00 (m, 30H, Ph). – ^{31}P -NMR {ext. H_3PO_4 }: $\delta = 29.3$; 29.4. – 3. Fraktion (orange): 3 mg (3.3%) **5**, das sich durch Umkristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 nicht reinigen ließ. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2054$ sst, 2036 Sch, 2013 sst, 2005 sst, 1970 st, br. – 1H -NMR: $\delta = -17.23$ (d, 1H, $J_{PH} = 10.0$ Hz, RuH); 0.11 (s, 9H, Me_3Si); 2.70 (s, 1H, $=CH_aH_b$); 4.99 (s, 1H, $=CH_bH_c$); 7.62–7.20 (m, 26H, Ph); 7.88–7.94 (m, 4H, Ph). – ^{31}P -NMR {ext. H_3PO_4 }: $\delta = 32.9$; 29.5.

c) Mit $PhC\equiv CPh$: Eine Lösung von 54 mg (0.065 mmol) **1** und 47 mg (0.260 mmol, 4facher Überschuß) $PhC\equiv CPh$ in 20 ml Cyclohexan wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Da nach dieser Zeit nur ein geringer Umsatz festgestellt werden konnte, wurde noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionslösung zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und diese Lösung mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): 16 mg (30%) **1**. – 2. Fraktion (orange): 10 mg (16%) **7**, nach Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan (1:1) braunes Pulver vom Schmp. 187°C. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2076$ m, 2052 st, 2021 sst, 2002 Sch, 1995 st, 1968 st. – 1H -NMR: $\delta = -18.25$ (d, 1H, $J_{PH} = 3.8$ Hz, RuH); 8.01–6.58 (m, 24H, Ph). – ^{31}P -NMR {ext. H_3PO_4 }: $\delta = 33.7$.

d) Mit $HC\equiv CPh$: Zur Lösung von 42 mg (0.051 mmol) **1** in 25 ml Cyclohexan wurden mit einer Mikrospritze 21 mg (23 μ l, 0.210 mmol, 4facher Überschuß) $PhC\equiv CH$ gegeben und die Reaktionslösung wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Als nach dieser Zeit dünn-schichtchromatographisch kein Umsatz festgestellt werden konnte, wurden weitere 11 mg (12 μ l, 0.110 mmol) $PhC\equiv CH$ zugegeben, es wurde weiter unter Rückfluß erhitzt. Nach 5 h konnte dünn-schichtchromatographisch die Bildung eines gelben Produktes, das sich mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) eluieren ließ, nachgewiesen werden. Daraufhin wurde die Reaktion abgebrochen. Die Reaktionslösung wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen. Diese Lösung wurde mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): 12 mg (28%) **1**. – 2. Fraktion (gelb): 10 mg (30%) **8**. Zur Charakterisierung von **8** siehe nachstehende Arbeit^[10].

Alkinreaktionen von **2a**. – a) Mit $HC\equiv CPh$: 90 mg (0.105 mmol) **2a** wurden zusammen mit 43 mg (46 μ l, 0.420 mmol, 4facher Überschuß) $PhC\equiv CH$ in 30 ml Cyclohexan gelöst, und die entstandene Lösung wurde unter Rückfluß erhitzt. Nach 20 min war dünn-schichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar. Die Reaktion wurde abgebrochen und die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und die entstandene Lösung mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (orange): 4 mg, nicht identifiziert. – IR:

$\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2085$ st, 2025 sst, 2010 sst, 1998 Sch, 1988 Sch. – 2. Fraktion (rot): 2 mg (1.8%) **11a**, das nur spektroskopisch charakterisiert wurde. – 3. Fraktion (rot): 28 mg (29%) **9a** nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (5:1) rote Kristalle vom Schmp. 142°C. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2063$ m, 2046 Sch, 2020 sst, 2001 sst, 1968 st, 1931 m, 1785 w, br. – 1H -NMR: $\delta = 3.08$ (s, 1H, $=CH_aH_b$); 3.22 (d, 1H, $^2J_{PH} = 17.1$ Hz, Ph_3PCH); 4.10 (s, 1H, $=CH_aH_b$); 7.71–7.15 (m, 20H, Ph). – ^{31}P -NMR {ext. H_3PO_4 }: $\delta = 18.9$.

b) Mit $PhC\equiv CPh$: 122 mg (0.142 mmol) **2a** wurden zusammen mit 202 mg (1.136 mmol, achtfacher Überschuß) $PhC\equiv CPh$ in 20 ml Cyclohexan gelöst, und die Lösung wurde unter Rückfluß erhitzt. Bereits nach wenigen min war dünn-schichtchromatographisch die Bildung eines roten Produktes (**9b**) beobachtbar, das mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) eluiert werden konnte. Nach etwa 25 min nahm die Ausbeute an **9b** nicht mehr zu, und es ließ sich zusätzlich ein orangefarbenes Produkt (**11b**) nachweisen. Die Reaktion wurde abgebrochen, die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen. Diese Lösung wurde mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) aufgetrennt: 1. Fraktion (violett): sehr wenig, nicht isoliert. – 2. Fraktion (orange): 12 mg (8%) **11b**. – 3. Fraktion (rot): 82 mg (57%) **9b**, nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (5:1) rote Kristalle vom Schmp. 169°C. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2062$ m, 2022 sst, 2000 sst, 1967 st, 1930 m, 1785 m, br. – 1H -NMR: $\delta = 3.21$ (d, 1H, $^2J_{PH} = 17.2$ Hz, Ph_3PCH); 4.57 (s, 1H, $=CHPh$); 7.83–7.76 (m, 25H, Ph).

79 mg (0.092 mmol) **2a** wurden zusammen mit 132 mg (0.736 mmol, achtfacher Überschuß) $PhC\equiv CPh$ in 20 ml Cyclohexan gelöst, und die Lösung wurde unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Nach etwa 20 min wurde eine stetige Zunahme der Bildung von **11b** bei gleichzeitiger Abnahme der Ausbeute an **9b** beobachtet. Nach etwa 40 min nahm die Ausbeute an **11b** nicht mehr zu, worauf die Reaktion abgebrochen wurde. Die Reaktionslösung wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen. Diese Lösung wurde mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (orange): 56 mg (61%) **11b**, nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (8:1) rote Kristalle vom Schmp. 144°C. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2071$ m, 2049 sst, 2023 Sch, 1999 Sch, 1988 sst, br, 1923 m. – 1H -NMR: $\delta = 3.96$ (d, 1H, $^2J_{PH} = 0.9$ Hz, $C_6H_5PPh_2CH$); 7.74–6.62 (m, 23H, Ph); 8.07 (m, 1H, *o*-H). – ^{31}P -NMR {ext. H_3PO_4 }: $\delta = 28.8$. – 2. Fraktion (rot): 10 mg (11%) **9b**.

c) Mit $EtC\equiv CEt$: Zur Lösung von 125 mg (0.146 mmol) **2a** in 20 ml Cyclohexan wurden 48 mg (66 μ l, 0.584 mmol, vierfacher Überschuß) $EtC\equiv CEt$ gegeben, und 2 h wurde unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit war dünn-schichtchromatographisch keine Steigerung der Ausbeute an **9c** mehr festzustellen. Die Reaktion wurde daraufhin abgebrochen, alle flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen. Diese Lösung wurde mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): 5 mg (5%) **2a**. – 2. Fraktion (gelb): 3 mg, nicht identifiziert. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2050$ st, 1990 sst, 1980 Sch, 1925 m, br. – 3. Fraktion (orange): 22 mg (17%) **9c**, nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (4:1) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 143°C. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2060$ st, 2020 sst, 1995 st, 1965 st, 1928 m, 1785 m, br. – 1H -NMR: $\delta = 1.22$ (t, 3H, $J = 7.4$ Hz, CH_3); 1.30 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz, CH_3); 3.05–2.10 (m, 4H, $=CHCH_2CH_3$ und $CH_3CH_2C=$); 3.20 (d, 1H, $^2J_{PH} = 17.8$ Hz, Ph_3PCH); 3.58–3.42 (m, 1H, $=CHCH_2CH_3$); 7.66–7.17 (m, 15H, Ph). – 4. Fraktion (rot): 2 mg (1.6%) **11c**, das nur spektroskopisch charakterisiert wurde. – $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2060$ Sch, 2035 sst, 2000 Sch, 1965 sst, br, 1915 m.

d) Mit $HC \equiv CSiMe_3$: Zur Lösung von 68 mg (0.079 mmol) **2a** in 20 ml Cyclohexan wurden mit Hilfe einer Mikrospritze 62 mg (89 μ l, 0.630 mmol, achtfacher Überschuß) $Me_3SiC \equiv CH$ gegeben, und die Reaktionslösung wurde unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Nach etwa 15 min war keine Zunahme der Ausbeute an **9d** mehr festzustellen. Die Reaktion wurde abgebrochen, alle flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen. Diese Lösung wurde mittels Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): 3 mg (4.4%) **2a**. – 2. Fraktion (orange): 12 mg (16%) **9d**, nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (4:1) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 139°C. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2060$ st, 2020 sst, 1995 sst, 1965 st, 1928 m, 1785 m, br. – 1H -NMR: $\delta = 0.23$ (s, 9H, Me_3Si); 3.22 (s, 1H, $=CH_aH_b$); 3.23 (d, 1H, $^2J_{PH} = 17.6$ Hz, Ph_3PCH); 4.35 (s, 1H, $=CH_aH_b$); 7.68–7.41 (m, 15H, Ph).

Umwandlung von **9b** in **11b**: Die Lösung von 24 mg (0.022 mmol) **9b** in 10 ml Cyclohexan wurde mit 6 mg (0.039 mmol) $PhC \equiv CPh$ versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach 1 h war laut DC-Kontrolle das Edukt verschwunden. Die Reaktion wurde abgebrochen, die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 gelöst. Diese Lösung wurde mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (gelb): sehr wenig, nicht identifiziert. – 2. Fraktion (orange): 4 mg (18%) **11b**.

Alkinreaktionen von **2b**. – a) Mit $HC \equiv CPh$: Eine Lösung von 44 mg (0.040 mmol) **2b** in 30 ml Cyclohexan wurde mit Hilfe einer Mikrospritze mit 21 mg (22 μ l, 0.201 mmol, fünffacher Überschuß) $PhC \equiv CH$ versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und der Reaktionsfortschritt dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Nach dieser Zeit nahm die Ausbeute an **10a** laut DC-Kontrolle nicht mehr zu. Die Reaktion wurde abgebrochen, und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:2) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): 8 mg (18%) **2b**. – 2. Fraktion (rosa) sehr wenig, nicht isoliert. – 3. Fraktion (orange) 10 mg (19%) **10a**, nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (5:1) rotes Pulver vom Schmp. 105°C. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2055$ m, 2022 st, 1991 sst, 1969 m, 1930 m, 1780 w. – 1H -NMR: $\delta = 2.08$ (s, 1H, $=CH_aH_b$); 3.08 (d, 1H, $^2J_{PH} = 17.1$ Hz, Ph_3PCH); 3.65 (s, 1H, $=CH_aH_b$); 7.63–6.94 (m, 35H, Ph). – ^{31}P -NMR {ext. H_3PO_4 }: $\delta = 17.9$ (Ph_3PCHCO); 29.4 (PPh_3).

b) Mit $PhC \equiv CPh$: 50 mg (0.046 mmol) **2b** wurden zusammen mit 65 mg (0.366 mmol, achtfacher Überschuß) $PhC \equiv CPh$ in 20 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Nach 1 h war dünn-schichtchromatographisch keine Zunahme an **10b** mehr feststellbar. Die Reaktion wurde abgebrochen, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb) 10 mg (20%) **2b**. – 2. Fraktion (orange) 15 mg (26%) **10b**, nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (5:1) orangefarbenes Pulver vom Schmp. 141°C. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2054$ m, 2021 st, 1992 sst, 1968 m, 1933 m, 1781 w. – 1H -NMR: $\delta = 3.06$ (d, 1H, $^2J_{PH} = 17.7$ Hz, Ph_3PCH); 3.76 (s, 1H, $=CHPh$); 7.65–6.48 (m, 40H, Ph).

c) Mit $EtC \equiv CEt$: Eine Lösung von 50 mg (0.046 mmol) **2b** in 20 ml Cyclohexan wurde mit Hilfe einer Mikrospritze mit 30 mg (42 μ l, 0.368 mmol, achtfacher Überschuß) $EtC \equiv CEt$ versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit war laut DC-Kontrolle kein Edukt mehr vorhanden. Die Reaktion wurde abgebrochen, und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung mittels

präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): sehr wenig, nicht isoliert. – 2. Fraktion (gelb): sehr wenig, nicht isoliert. – 3. Fraktion (rot): Spur **10c**, anhand seines IR-Spektrums identifiziert: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2055$ m, 2021 st, 1991 sst, 1967 m, 1930 m, 1780 w.

Umsetzung von **3** mit $HC \equiv CPh$. – a) Die Lösung von 30 mg (0.028 mmol) **3** in 20 ml Cyclohexan wurde mit 25 μ l (0.228 mmol) $PhC \equiv CH$ versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Nach 10 min wurde die Reaktion abgebrochen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand nach Aufnahme in wenig CH_2Cl_2 mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): 5 mg (16%) **3**. – 2. Fraktion (orange): 6 mg (18%) **12**, nach Umkristallisation aus Hexan und CH_2Cl_2 orangefarbenes Pulver vom Schmp. 153°C. – IR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2053$ sst, 2025 st, 1997 Sch, 1969 sst, 1956 Sch. – 1H -NMR: $\delta = -8.81$ (d, 1H, $J_{PH} = 11.5$ Hz); 1.47 (s, 3H, $COCH_3$); 1.56 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 2.8$, $J_{PH} = 7.8$ Hz, $=CH_aH_b$); 3.53 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 2.8$, $J_{PH} = 4.7$ Hz, $=CH_aH_b$); 7.90–6.86 (m, 33H, Ph); 8.67–8.61 (m, 1H, o-H). – ^{31}P -NMR {ext. H_3PO_4 }: $\delta = 28.9$ (d, $J_{PP} = 4.6$ Hz); 21.3 (d, $J_{PP} = 4.6$ Hz). – 3. Fraktion (violett): 4 mg (14%) **13a**, nach Umkristallisation aus Hexan und CH_2Cl_2 tiefviolette Kristalle vom Schmp. 182°C. – 1H -NMR: $\delta = 1.47$ (s, 3H, $COCH_3$); 3.40 (s, 1H, $=CH_aH_b$); 4.08 (s, 1H, $=CH_aH_b$); 5.09 (s, 1H, $=CH_aH_b$); 5.34 (s, 1H, $\equiv CH_aH_b$); 7.97–6.70 (m, 23H, Ph); 8.23 (m, 1H, o-H). – ^{31}P -NMR {ext. H_3PO_4 }: $\delta = 30.2$.

b) Um das Verhältnis von **13a** zu **12** zugunsten von **13a** zu verändern, wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie unter a) gewählt, die Reaktionsdauer jedoch auf 20 min erhöht. Chromatographie: 1. Fraktion (gelb): 3 mg (10%) **3**. – 2. Fraktion (orangefarben): 3 mg (9%) **12**. – 3. Fraktion (violett): 7 mg (25%) **13a**.

c) Zur Darstellung von **13b** wurden dieselben Bedingungen wie in a) und b) beibehalten, die Reaktionszeit wurde aber auf 25 min erhöht. Chromatographie: 1. Fraktion (orangefarben): 3 mg (13%) **13b**, das aufgrund seiner Spektren identifiziert wurde. – IR:

Tab. 1. Charakterisierung der neuen Komplexe

	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
4	orange		$C_{33}H_{27}O_8PRu_3$ (885.8)	Molmasse: 885 (FD-MS)
6	orange	146 (Zers.)	$C_{50}H_{40}O_8P_2Ru_3Si$ (1162.1)	Ber. 51.68 3.47 Gef. 51.48 3.89
7	orange	187	$C_{41}H_{25}O_8PRu_3$ (979.8)	Ber. 50.26 2.58 Gef. 47.35 3.76
				Molmasse: 980 (FD-MS)
9a	rot	142	$C_{36}H_{23}O_9PRu_3 \cdot CH_2Cl_2$ (933.8 · 84.9)	Ber. 43.63 2.47 Gef. 43.10 2.44
9b	rot	169	$C_{42}H_{27}O_9PRu_3 \cdot 2 CH_2Cl_2$ (1009.9 · 169.9)	Ber. 44.80 2.65 Gef. 45.14 2.66
9c	orange	143	$C_{34}H_{27}O_9PRu_3 \cdot CH_2Cl_2$ (913.8 · 84.9)	Ber. 42.09 2.73 Gef. 42.53 2.91
9d	orange	139	$C_{33}H_{27}O_9PRu_3Si$ (929.8)	Ber. 42.63 2.93 Gef. 42.69 3.18
10a	rot	105	$C_{53}H_{38}O_8P_2Ru_3$ (1168.0)	Ber. 54.50 3.28 Gef. 55.10 3.52
10b	orange	141	$C_{59}H_{42}O_8P_2Ru_3$ (1244.1)	Ber. 56.96 3.40 Gef. 56.37 3.58
11b	orange	144 (Zers.)	$C_{42}H_{25}O_9PRu_3$ (1007.8)	Ber. 50.05 2.50 Gef. 50.78 2.99
13a	violett	182	$C_{43}H_{31}O_7PRu_3$ (993.9)	Molmasse: 993 (FD-MS)

$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2053 \text{ w}, 2026 \text{ m}, 1998 \text{ st}, 1984 \text{ sst}, 1956 \text{ m}, 1932 \text{ m}, 1918 \text{ Sch.} - ^1\text{H-NMR: } \delta = 1.53 \text{ (s, 3H, COCH}_3\text{)}; 3.37 \text{ (s, 1H, =CH}_2\text{H}_b\text{)}; 3.96 \text{ (d, 1H, } J_{\text{PH}} = 2.5 \text{ Hz, =CH}_2\text{H}_b\text{)}; 4.97 \text{ (d, } J_{\text{HH}} =$

14.5 Hz, =CHPh); 7.64–6.61 (m, 38H, Ph); 7.88–7.82 (m, 1H, o-H); 9.77 (dd, 1H, $J_{\text{PH}} = 2.3, ^3J_{\text{HH}} = 14.5 \text{ Hz, HC=CHPh}$).

Tab. 2. Atomparameter von **11b**

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Ru(1)	1419(1)	698(1)	3880(1)	37(1)
Ru(2)	1534(1)	1804(1)	2879(1)	33(1)
Ru(3)	3182(1)	2487(1)	2215(1)	33(1)
P	4816(2)	1378(1)	2888(1)	34(1)
O(1)	2728(4)	1126(3)	3392(3)	33(2)
C(1)	2813(6)	1042(4)	2642(5)	32(3)
C(2)	3725(7)	1322(4)	2304(5)	34(3)
C(3)	1930(7)	736(4)	2261(5)	35(3)
C(4)	1106(7)	583(4)	2753(5)	33(3)
C(61)	105(8)	517(6)	4144(5)	48(4)
C(62)	1717(8)	1200(6)	4850(6)	51(4)
C(63)	1865(8)	-261(5)	4173(5)	47(4)
C(64)	561(7)	2238(5)	2272(6)	42(3)
C(65)	1342(7)	2537(5)	3604(6)	47(3)
C(66)	2434(8)	3369(5)	2337(5)	45(3)
C(67)	2547(8)	2352(5)	1235(5)	44(3)
C(68)	4333(7)	2920(5)	1767(5)	40(3)
O(61)	-705(6)	389(6)	4304(4)	84(4)
O(62)	1893(8)	1504(5)	5394(5)	89(4)
O(63)	2111(7)	-835(4)	4315(5)	78(3)
O(64)	-56(5)	2507(4)	1894(4)	63(3)
O(65)	1242(6)	2982(4)	4060(4)	71(3)
O(66)	1995(6)	3906(4)	2384(4)	62(3)
O(67)	2167(6)	2333(4)	645(4)	71(3)
O(68)	4956(6)	3210(4)	1451(4)	65(3)
C(11)	5185(8)	525(5)	3340(5)	43(3)
C(12)	6211(14)	381(10)	3452(11)	170(9)
C(13)	6485(16)	-303(14)	3747(14)	238(13)
C(14)	5790(15)	-773(7)	4004(10)	102(7)
C(15)	4919(12)	-576(10)	3980(15)	210(13)
C(16)	4602(11)	81(10)	3647(16)	201(13)
C(21)	5846(7)	1658(5)	2312(5)	40(3)
C(22)	5924(8)	1399(6)	1574(6)	52(4)
C(23)	6732(9)	1634(7)	1142(6)	61(4)
C(24)	7436(8)	2101(6)	1438(7)	61(4)
C(25)	7383(8)	2340(6)	2154(7)	60(4)
C(26)	6574(8)	2129(6)	2588(6)	57(4)
C(31)	4578(7)	2070(4)	3571(5)	34(3)
C(32)	5045(7)	2074(5)	4286(5)	41(3)
C(33)	4805(8)	2617(6)	4791(5)	48(3)
C(34)	4110(8)	3144(5)	4575(5)	46(3)
C(35)	3649(7)	3136(4)	3863(5)	38(3)
C(36)	3852(7)	2586(5)	3319(5)	35(3)
C(41)	1939(7)	539(4)	1446(4)	32(3)
C(42)	1198(7)	761(5)	935(5)	41(3)
C(43)	1199(8)	525(6)	195(5)	53(4)
C(44)	1937(10)	52(6)	-45(5)	59(4)
C(45)	2684(9)	-166(5)	461(5)	53(4)
C(46)	2688(7)	73(5)	1208(5)	40(3)
C(51)	175(7)	248(5)	2440(5)	35(3)
C(52)	-754(8)	581(5)	2461(5)	47(3)
C(53)	-1620(8)	225(6)	2244(6)	56(4)
C(54)	-1586(9)	-500(6)	1990(6)	58(4)
C(55)	-666(8)	-831(5)	1946(6)	53(4)
C(56)	199(8)	-475(5)	2158(6)	48(3)
Cl(2)	3596(6)	2178(7)	8992(5)	296(7)
Cl(1)	4383(6)	761(6)	8889(9)	389(9)
C(111)	4002(15)	1471(10)	9629(14)	178(13)

Strukturanalyse von 11b^[20]: Das allgemeine Vorgehen bei der Strukturbestimmung war wie vorstehend beschrieben^[1]. Rote Kristalle von **11b** mit einem Molekül CH₂Cl₂ pro Formeleinheit wurden aus Hexan/CH₂Cl₂ (4:1) erhalten: Summenformel C₄₂H₂₅O₉PRu₃ · CH₂Cl₂, Molmasse 1092.7, Kristallgröße 0.08 × 0.14 × 0.42 mm, Raumgruppe P2₁/n, Z = 4, a = 1327.1(3), b = 1820.7(4), c = 1769.7(4) pm, β = 91.77(3)°, V = 4.274(2) nm³, d_{ber.} = 1.70, d_{gef.} = 1.72 g cm⁻³, μ = 12.4 cm⁻¹, 2θ-Bereich 2–48°, hkl-Bereich ±h, +k, +l, 4703 Reflexe mit I ≥ 3σ(I), 523 Variable, R-Wert nach empirischer Absorptionskorrektur 0.047, Restelektroendichten +1.0 und -0.8 · 10⁻⁶ e/pm³. Infolge leichter Fehlordnung haben die C-Atome eines Phenylrings C12–C16 sowie die Atome des Lösungsmittelmoleküls hohe Temperaturfaktoren. Tab. 2 enthält die Atomparameter.

- ^[1] D. Heineke, D. S. Bohle, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 355–363, voranstehend.
- ^[2] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 203–239; E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 219–284.
- ^[3] R. D. Adams, I. T. Horvath, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, *33*, 127–181.
- ^[4] 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.
- ^[5] R. L. Beanan, J. B. Keister, *Organometallics* **1985**, *4*, 1713–1721.
- ^[6] A. J. Deeming in *Transition Metal Clusters* (Hrsg.: B. F. G. Johnson), Wiley, New York, **1980**, S. 391–469.
- ^[7] R. D. Adams, J. A. Belinski, *Organometallics* **1991**, *10*, 2114–2120, sowie darin zitierte Arbeiten.
- ^[8] J. S. Holmgren, J. R. Shapley, S. R. Wilson, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 508–510.
- ^[9] M. J. Sailor, M. Sabat, D. F. Shriver, *Organometallics* **1988**, *7*, 728–736.
- ^[10] D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 373–377, nachstehend.
- ^[11] M. I. Bruce in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Bd. 4, Kap. 32.2–32.6.
- ^[12] Th. Fässler, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 367–384; H. Chen, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *ibid.* **1989**, *376*, C7–C10; Z. Xue, W. J. Sieber, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1825–1833; R. E. Colborn, A. F. Dyke, B. P. Gracey, S. A. R. Knox, K. A. Macpherson, K. A. Mead, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, *3*, 761–771; Y. Chi, B. F. Chun, S. L. Wang, R. Chiang, L. S. Hwang, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, C59–C64; A. F. Dyke, S. A. R. Knox, M. J. Morris, P. J. Naish, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1417–1426; D. Aime, R. Gobetto, D. Osella, G. E. Hawkes, E. W. Randall, *ibid.* **1984**, 1863–1866; M. A. Bennett, R. N. Johnson, I. B. Tomkins, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 73–84.
- ^[13] L. R. Beanan, Z. A. Rahman, J. B. Keister, *Organometallics* **1983**, *2*, 1062–1064.
- ^[14] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, J. R. Shapley, J. B. Keister, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2357–2358.
- ^[15] B. Hansert, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- ^[16] A. J. Arce, Y. de Sanctis, A. J. Deeming, *Polyhedron* **1988**, *7*, 979–985.
- ^[17] A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 912–913.
- ^[18] H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1607–1616.
- ^[19] I. W. Bassi, R. Scordamaglia, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 273–280, und darin zitierte Arbeiten.
- ^[20] Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse von **11b** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320 546, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.