

Rutheniumcluster-vermittelter Aufbau von Kohlenstoff-Ketten aus einem Phosphor-Ylid und Alkinen

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 / Cluster fragmentation / Alkyne coupling

Ruthenium Cluster-Mediated Formation of Carbon Chains from a Phosphorus Ylide and Alkynes

The phosphorus ylide $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ induces fragmentation of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with formation of the dinuclear complex $\text{Ru}_2(\text{CO})_7(\mu_2\text{-HC}\equiv\text{CPh}\equiv\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Ph})$ (**1a**) with a σ,π -bound allyl ligand, together with its PMe_3 derivative **1b**. The latter inserts $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ into the $\text{Ru}-\text{C}$ σ bond to yield two isomeric complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)[\mu\text{-CPh}\equiv\text{CPh}\equiv\text{CH}-\text{CPh}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Ph}]$ (**3a, b**) with a $(\sigma,\pi\text{-allyl},\pi\text{-olefin})$ -coordinated six-car-

bon chain ligand. With $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ **1b** undergoes double insertion with formation of the complex $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)[\mu\text{-CH}\equiv\text{CPh}\equiv\text{CH}-\text{CPh}=\text{CH}-\text{CPh}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Ph}]$ (**4**) containing an eight-carbon chain ligand with $(\sigma,\pi\text{-allyl},\pi\text{-olefin},\pi\text{-olefin})$ coordination. The structure of **3a** (and thereby indirectly the constitution of **1** and **4**) was proved by an X-ray structure determination.

Die organische Chemie zweikerniger Metallkomplexe ist schon sehr gut untersucht^[1]. Speziell an zweikernigen Eisen-^[2,3] und Rutheniumzentren^[4,5] wurden viele Umwandlungen von Alkyl-, Alkylden- und Alkyldin-Baueinheiten beschrieben. Quelle dieser Baueinheiten war zumeist ein CO-Ligand oder ein Carben-erzeugendes Reagenz.

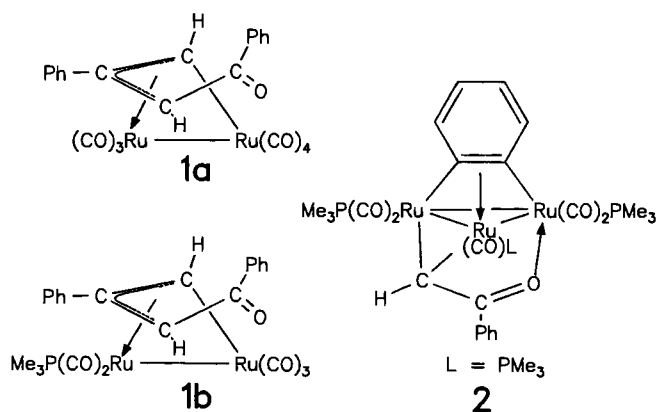
Unsere Studien zu dieser Thematik – Kohlenstoff-Funktionalität von Liganden – wurden bisher an Dreikernclustern vorgenommen, wobei Ruthenium ein bevorzugter Clusterbestandteil war^[6,7]. In diesem Zusammenhang führten wir auch die vorstehend beschriebenen Umsetzungen von Phosphor-Yliden mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ^[8] und die Alkin-Reaktionen der entstehenden Komplexe^[9] durch. Alle diese Umsetzungen liefen regelmäßig am intakten Ru_3 -Cluster ab.

Eine Ausnahme von dieser Regel beschreibt die vorliegende Arbeit. Sie betrifft die Rutheniumcarbonyl-Reaktionen von acylsubstituierten Yliden. Während von diesen $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ einen μ_3 -Acylalkylden- Ru_3 -Cluster von im Prinzip bekanntem Bindungstyp lieferte^[8], trat mit $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ eine unerwartete Fragmentierung des Clusters und des Ylids ein. Das Ergebnis davon war ein reaktiver Zweikernkomplex, dessen Folgereaktionen uns organische Aufbausequenzen gestatteten, die von den bisher für Fe_2 - und Ru_2 -Komplexe beschriebenen^[2-5] verschieden sind und die für uns bisher längsten Kohlenstoffketten in der Ligandensphäre lieferten.

Umsetzungen

Das Ylid $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ wurde im Rahmen der Phosphor-Ylid/ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -Umsetzungen^[8] zunächst deshalb eingesetzt, weil die von PPh_3 abgeleiteten Ylide häufig durch *ortho*-Metallierungsreaktionen das Geschehen verkomplizierten. Es produzierte seinerseits ein kompliziertes Bild, indem es Reaktionsprodukte lieferte, die von einer Fragmentierung des Clusters und des Ylids herrühren. Alle drei isolierten Verbindungen **1a**, **1b** und **2** verlangen zu ihrer Bildung eine vielstufige Reaktionssequenz, die nur in Grundzügen rekonstruiert werden kann.

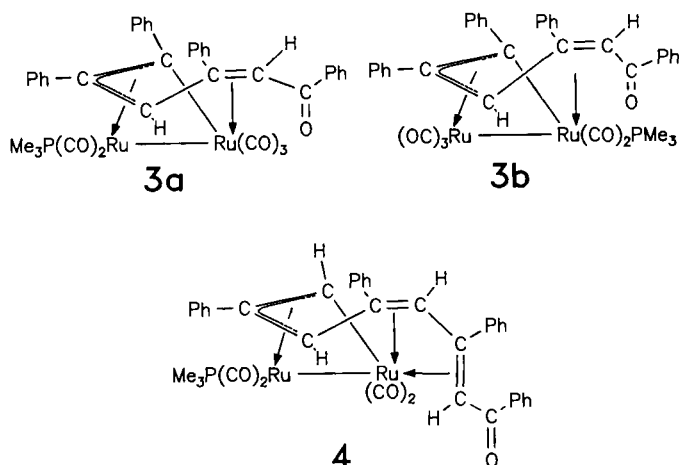
Der in **1a** und **1b** vorliegende μ_3 -Ligand läßt sich auf eine Wittig-Reaktion des eingesetzten Ylids mit sich selbst zurückführen, die das Intermediat $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CPh}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ liefern würde. Dieses könnte unter Übertragung der Me_3P -Gruppe auf den Cluster sowohl dessen Fragmentierung induzieren als auch selbst zur Quelle der in **1a** und **1b** vorliegenden σ,π -Allyl-Ligandspezies $\text{HC}\equiv\text{CPh}\equiv\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ werden. Die Einzelschritte dieser Sequenz sind aus der Chemie der Phosphor-Ylide und ihrer Metallkomplexe bekannt^[10,11]. Ihr Ergebnis in Form einer vieratomigen Kohlenstoffkette, die aus zwei Ylid-Einheiten hervorgeht, ist neu.



Die Entstehung des μ_3 -Benzoylalkylden-Liganden in **2** aus dem Phosphor-Ylid ist leicht zu erkennen. Als Quelle des μ_3 -Arynliganden kommt nur die Benzoylgruppe des Ylids in Frage. Möglicherweise wird über einen intermediären μ -Benzoyl- Ru_3 -Komplex durch Decarbonylierung ein Phenyl-

Ru₃-Komplex gebildet, dessen Phenylgruppe sich durch Metallierung und Übergang in den μ_3 - η^2 -Bindungsmodus stabilisiert. Für diese Hypothese spricht, daß die CO-Abspaltung aus Benzoyl-verbrückten Clustern^[12] und die Bildung Arin-verbrückter Cluster als Ergebnis thermolytischer Reaktionen^[13] bekannt sind. Ohne Strukturanalyse muß die Konstitutionszuordnung von **2** aber hypothetisch bleiben.

Die in guten Ausbeuten aus obiger Reaktion resultierende Verbindung **1b** bot sich zum Aufbau von Kohlenstoffketten an, da von verwandten σ,π -Allylkomplexen bekannt ist, daß sie Alkine insertieren^[1,4,5,14]. Entsprechende Umsetzungen gelangen mit Phenyl- und mit Diphenylacetylen. PhC \equiv CPh wurde einfach insertiert und lieferte die Isomeren **a** und **b** des Komplexes **3**. In **3** liegt prinzipiell das gleiche Bindungsmuster wie in **1** mit der σ,π -Anbindung des allylartigen Liganden vor; die um zwei C-Atome gewachsene Kohlenstoffkette ist aber zusätzlich über eine π -Bindung an eines der Rutheniumatome koordiniert.



Zweifache-Einschiebung des Alkins trat mit HC \equiv CPh ein. Im entstehenden Komplex **4** sind damit je zwei C₂-Fragmente aus zwei Yliden und zwei Alkinen zu einer achtatomigen Kohlenstoffkette zusammengefügt. Abgesehen von der Tetramerisierung von Alkinen ist ein derart weitgehender und schrittweise nachvollziehbarer Aufbau organischer Ketten in Mehrkernkomplexen bisher nicht bekannt^[1,2,4]. Auch für **4** wird ein zu **1** analoger Anbindungsmodus der ersten drei C-Atome der Kohlenstoffkette angenommen. Jetzt jedoch sind zwei olefinische Doppelbindungen anstelle von CO-Liganden an eines der Rutheniumatome koordiniert.

Konstitution und Struktur der Komplexe

Die Zusammensetzung aller hier erhaltenen Verbindungen ist durch Massenspektren gesichert. Wesentliche Basis der Konstitutionsaussagen ist die Struktur von **3a** (s.u.). Wichtige Festlegungskriterien ergaben sich aus den NMR-Daten. (Details zu den Spektren siehe exp. Teil.) So ist bekannt^[14–16], daß allylartige Liganden in Mehrkernkomplexen hauptsächlich durch die NMR-Signale des dritten C-Atoms der C₃-Einheit und des daran gebundenen H-Atoms

Aufschluß über ihren Bindungstyp geben. Auf dieser Basis ergibt sich für **1a** über die ¹H-NMR-Resonanz bei $\delta = 4.73$ die größte Verwandtschaft zu dem strukturanalytisch gesicherten Komplex Fe₂(CO)₇(μ -HC \equiv CH \equiv CH₂) (**5**)^[14] mit gleicher σ,π -Koordination der C₃-Einheit. Das Vorliegen der einzelnen H-Atome am ersten und dritten C-Atom des organischen Liganden in **1** ergibt sich außer aus ihren chemischen Verschiebungen auch aus ihrer H-H-Kopplung sowie mit Bezug auf die ¹³C-NMR-Daten von **5** aus einem 2D-Hetero-COSY-NMR-Spektrum von **1b**. Dieses zeigt, daß entsprechende Korrelationen für C¹H¹ ($\delta = 144$ bzw. 8.35) und C³H³ ($\delta = 55$ bzw. 4.86) existieren, während das mittlere C-Atom ($\delta = 113$) nicht an ein H-Atom gebunden ist. Für **1b** wird dieses Bild ergänzt durch eine Signalaufspaltung der ¹H-Resonanz bei $\delta = 8.35$, die anzeigt, daß der Phosphanligand an dem mit der C¹-Einheit verknüpften Rutheniumatom sitzt.

Nicht ganz so eindeutig ist die NMR-Konstitutionszuordnung für **2**. Hier gibt sich der Henkelligand HC–C(=O)Ph durch ein ¹H-NMR-Signal bei $\delta = 7.70$ (vgl. Lit.^[17]) und ein ¹³C-NMR-Signal bei $\delta = 77$ (vgl. Lit.^[18]) für seine CH-Einheit zu erkennen. Der Arinligand hebt sich im ¹H-NMR-Spektrum durch ein AA'XX'-Muster bei $\delta = 7.43$ und 7.68 ab. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **2** treten im Aromatenbereich neben den Signalen der Phenylgruppen sieben schwächere Signale auf, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebung einem Benz-in-Liganden zugeordnet werden können^[13]. Von Benz-in-Liganden auf Dreikernclustern ist bekannt, daß sie Fluktuationsprozessen unterliegen, die bei oder oberhalb Raumtemperatur einfrieren^[13]. Nimmt man dies auch für **2** an, dann wird die Signalvermehrung verständlich. Passend dazu ist die Beobachtung, daß im ³¹P-NMR-Spektrum von **2** für alle drei PMe₃-Liganden nur ein Signal auftritt.

Für die beiden Isomeren von **3** kann die NMR-Diskussion auf der Basis der bekannten Molekülstruktur (s.u.) erfolgen. Charakteristische Information über den organischen Liganden ergibt sich im ¹H-NMR-Spektrum aus den Signalen der beiden CH-Gruppen. Für **3a** zeigt sich für das H-Atom am dritten C-Atom ein Dublett durch Kopplung mit dem P-Atom des Phosphanliganden, während das H-Atom am fünften C-Atom ein Singulett ergibt. Bei **3b** beobachtet man bei ähnlichen chemischen Verschiebungen für das H an C3 eine kleine (3.3 Hz) und für das H an C5 eine große (11.0 Hz) P-H-Kopplung. Dies entspricht der bekannten Struktur von **3a** mit dem Phosphanliganden am linken und der vermuteten Konstitution von **3b** mit dem Phosphanliganden am rechten Rutheniumatom (rechts und links gemäß Formelbild bzw. Abb. 1).

Für den Komplex **4**, der zwei eingeschobene Phenylacetylen-Einheiten enthält, zeigt das ¹H-NMR-Spektrum separate Signale für die vier CH-Bausteine des organischen Liganden. Eines davon liegt ungewöhnlich tief ($\delta = 9.66$). Wegen seiner Lage und seiner H-H-Kopplung in der für solche Allylliganden geläufigen Größe von 2.0 Hz (vgl. **1**) wird es dem H-Atom an C1 zugeordnet. Das Signal mit gleicher Kopplung bei $\delta = 4.58$ gehört dementsprechend zum H-Atom an C3. Es zeigt als einziges auch eine P-H-

Kopplung, was zusätzlich zu seiner chemischen Verschiebung (vgl. **1b**, **3a**) seine Zuordnung festlegt. Die beiden übrigen CH-Resonanzen von **4** treten als Singulets bei $\delta = 5.63$ und 2.66 auf. Insgesamt lassen die NMR-Verwandtschaften der Komplexentypen **1**, **3** und **4** damit den Schluß zu, daß die Kohlenstoffkette in ihnen jeweils mit der σ, π -Allyl-artigen Anknüpfung an beide Rutheniumatome beginnt.

Gewißheit besteht hierüber durch die Strukturanalyse für **3a**, vgl. Abb. 1. Die σ, π -Allyl-artige Anbindung der Kohlenstoffkette an beide Rutheniumatome zeigt sich darin in dem kurzen Ru1–C1-Abstand (214 pm) und in den drei sehr ähnlichen Abständen Ru2–C1, Ru2–C2 und Ru2–C3 (Durchschnitt 223 ppm). Längere Ru–C-Abstände von Ru1 zu den beiden olefinischen C-Atomen C4 und C5 (Durchschnitt 230 pm) vervollständigen die Koordination des organischen Liganden, der vollständig auf einer Seite der $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)$ -Einheit liegt. Der organische Ligand stellt insgesamt sechs Elektronen für die Bilanz der Rutheniumatome zur Verfügung. Seine Bindungsabfolge von C1 nach C6 ist naturgemäß durch Delokalisationseffekte geprägt, so daß die kürzeste (C4–C5, 140 pm) und die längste C–C-Bindung (C3–C4, 149 pm) deutlich von den Werten für C–C-Doppel- oder Einfachbindungen entfernt sind. Die Bindungswinkel entlang der Kohlenstoffkette liegen mit Ausnahme von C1–C2–C3 (112°) aber alle bei $121 \pm 2^\circ$, wie es für ein durchkonjugiertes System zu erwarten ist.

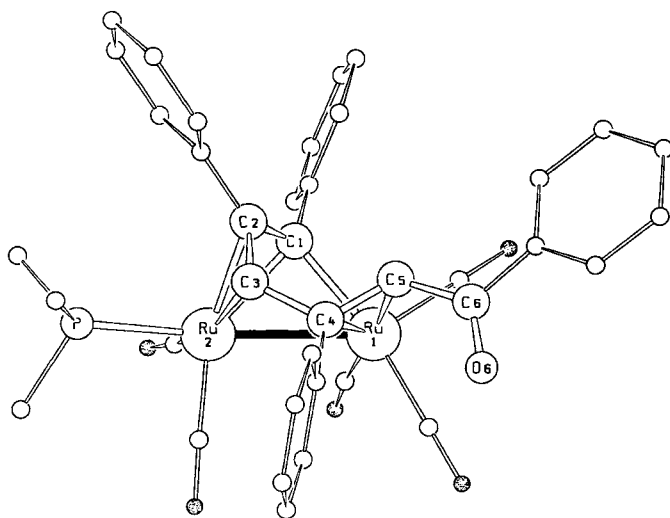


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a**. Ausgewählte Bindungsabstände Ru1–Ru2 282.8(1), Ru1–C1 213.7(8), Ru2–C1 222.2(12), Ru2–C2 226.0(10), Ru2–C3 220.7(12), Ru1–C4 234.5(9), Ru1–C5 226.6(10), Ru2–P 232.9(3), C1–C2 141.2(13), C2–C3 146.2(17), C3–C4 149.0(11), C4–C5 140.3(16), C5–C6 148.0(12), C6–O6 123.2(15) pm

Die σ, π -Allyl, π -Olefin-Anbindung des organischen Liganden in **3a** ist sehr ähnlich derjenigen der Cycloolefin-Liganden in $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{cyclo-C}_8\text{H}_8)^{[19]}$ und $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{bicyclo-C}_{16}\text{H}_{16})^{[20]}$, speziell bezüglich der Ru–C(σ)- und Ru–C₃(π -Allyl)-Molekülteile. Die nächst verwandte Verbindung mit offenkettigem organischen Liganden ist $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{MeC} \equiv$

$\text{CMe} \equiv \text{CH} - \text{CMe} = \text{CHMe}$), für das aufgrund spektroskopischer Daten eine zu **3a** vollkommen analoge Molekülgeometrie vorhergesagt wurde^[14]. Über die mit diesem Komplex verwandte Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-CH} \equiv \text{CH} \equiv \text{CH}_2)$, deren Struktur bestimmt wurde^[14], schließt sich die Beziehung zum Komplexentyp **1**. Strukturanalogien, chemische Beziehungen und spektroskopische Verwandtschaft ordnen damit die Komplexe **1**, **3** und **4** in eine Gruppe mit gleichem Bindungstyp ein.

Insgesamt stellt die Reaktionssequenz $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} \rightarrow \mathbf{1} \rightarrow \mathbf{3} \rightarrow \mathbf{4}$ ein neues Modell für das Wachsen einer Polyolefin-kette auf einer Metalloberfläche aus Alkinbausteinen dar. Wenn man das aus dem ersten $\text{Me}_3\text{P} = \text{CH} - \text{C}(\text{O})\text{Ph}$ -Molekül herausgeschnittene Bruchstück $\text{CH} - \text{CPh}$ auch als einen Alkinbaustein akzeptiert, dann werden in der Sequenz nacheinander drei Alkine mit einem $\text{CH} - \text{C}(\text{O})\text{Ph}$ -Terminus verknüpft. Ihre Einschiebung erfolgt jeweils in die Ru–C- σ -Bindung, und die Kette wächst aus der Metall-Allyl-Wechselwirkung heraus. Die dabei freigesetzten olefinischen Doppelbindungen bewerkstelligen den Zusammenhalt des Gesamtmoleküls durch sukzessive CO-Substitution und Anbindung an das Rutheniumatom, das auch die Ru–C- σ -Bindung trägt. Auf einer Metalloberfläche würde das katalytisch wachsende Polyolefin an den Metallatomen der Oberfläche „entlangkriechen“. Die zwei Rutheniumatome der hier beschriebenen Komplexe stellen für die Modellsituation Valenzbetätigung zur Anbindung von bis zu sieben C-Atomen der wachsenden Kette zur Verfügung.

Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Europäischen Gemeinschaft gefördert. Wir danken Frau F. Sahin für Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten, Herrn Dr. W. Deck für NMR- und Diffraktometer-Messungen und Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Arbeiten waren wie vorstehend beschrieben^[8]. Das Ylid $\text{Me}_3\text{P} = \text{CHC}(\text{O})\text{Ph}$ wurde analog zu $\text{Ph}_3\text{P} = \text{CHC}(\text{O})\text{Ph}^{[21]}$ synthetisiert.

Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{Me}_3\text{P} = \text{CHCOPh}$: 200 mg (0.313 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurden zusammen mit 486 mg (2.51 mmol, acht-facher Überschuß) $\text{Me}_3\text{P} = \text{CHCOPh}$ in 30 ml Cyclohexan gelöst, und diese Lösung wurde zum Sieden erhitzt. Nach 2 h waren laut DC-Kontrolle sechs neue Produkte entstanden, das Edukt hingegen war verschwunden. Die Reaktion wurde daraufhin abgebrochen, die Reaktionslösung zur Trockne eingengt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (2 × 40 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 9:1, gelb): 21 mg, nicht identifiziert. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2130 w, 2088 st, 2069 m, 2040 sst, 2002 sst, 1990 st, 1942 Sch, 1600 w. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 7.80$ s; 7.76–7.36 (m, Ph).

2. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 5:1, orange): 15 mg (6%) **2**, nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (9:1) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 95°C . – IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2079 m, 2058 sst, 2040 sst, 2010 sst, 1993 sst. – ¹H-NMR: $\delta = 1.62$ (d, 27H, $J_{\text{PH}} = 9.5$ Hz, Me_3P); 7.78 (s, 1H, CHCOPh); 7.69–7.27 (m, 9H, Ph). – ¹³C-NMR: $\delta = 22.2$ (d, $J_{\text{PC}} = 30.5$ Hz, Me_3P); 77.2 (HCCOPh); Aromatenbereich: 123.8, 125.1, 125.8, 127.3, 127.5, 128.7, 128.8, 137.9, 141.1, 142.3. –

^{31}P -NMR {ext. H_3PO_4 }: $\delta = -9.43$. – EI-MS: $m/z = 781$ [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$].

$\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{P}_3\text{Ru}_3$ (865.7) Ber. C 38.85 H 4.31
Gef. C 39.75 H 4.33

3. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 4:1, rot): 32 mg (15%) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{PMe}_3$.

4. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 3:1, orange): 15 mg (8%) **1a**, nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (9:1) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 144 °C. – IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2080 st, 2040 sst, 2009 st, 1995 st. – ^1H -NMR: $\delta = 4.73$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, HCCPhCHCOPh); 7.79–7.35 (m, 10H, Ph); 8.94 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, HCCPhCHCOPh). – ^{13}C -NMR: $\delta = 29.5$ (HCCPhCHCOPh); 110.6 (HCCPhCHCOPh); 142.4 (HCCPhCHCOPh); Aromatenbereich: 125.8, 126.8, 127.3, 129.0, 130.0, 130.4, 136.3, 141.2 (alle breit). – EI-MS: $m/z = 590$ [$\text{M}^+ - \text{CO}$].

$\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Ru}_2$ (618.5) Ber. C 44.66 H 1.94
Gef. C 44.92 H 2.14

5. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 3:1, rot): 81 mg (39%) **1b**, nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (4:1) rote Kristalle vom Schmp. 68 °C. – IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2035 sst, 1996 sst, 1960 sst, 1597 w. – ^1H -NMR: $\delta = 1.70$ (d, 9H, $J_{\text{PH}} = 9.9$ Hz, Me_3P); 4.72 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, HCCPhCHCOPh); 7.74–7.29 (m, 10H, Ph); 8.35 (dd, 1H, $J_{\text{PH}} = 5.8$, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, HCCPhCHCOPh). – ^{13}C -NMR: $\delta = 20.0$ (d, $J_{\text{PC}} = 31.0$ Hz); 55.4 (HCCPhCHCOPh); 113.0 (d, $J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, HCCPhCHCOPh); 144.3 (d, $J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz, HCCPhCHCOPh); Aromatenbereich: 127.5, 127.6, 128.2, 128.3, 128.6, 132.6, 137.2, 144.4. – ^{31}P -NMR {ext. H_3PO_4 }: $\delta = 7.2$. – EI-MS: $m/z = 666$ [M^+].

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{PRu}_2$ (666.6) Ber. C 45.05 H 3.18
Gef. H 44.63 H 2.98

6. Fraktion (Hexan/ CH_2Cl_2 2:1, violett): 9 mg, nicht identifiziert. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2050 sst, 2025 st, 1972 st, br.

Umsetzung von 1b mit Diphenylacetylen: Eine Lösung von 50 mg (0.075 mmol) **1b** und 40 mg (0.23 mmol, dreifacher Überschuß) $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ in 20 ml Cyclohexan wurde unter Rückfluß erhitzt. Nach 6 h war laut DC-Kontrolle kein Edukt mehr nachweisbar. 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 präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (orange): 5 mg (10%) **3a**, nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (3:1) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 169 °C. – IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2060 sst, 2029 w, 2003 sst, 1972 Sch, 1942 w. – ^1H -NMR: $\delta = 1.02$ (d, 9H, $^3J_{\text{PH}} = 12.6$ Hz, Me_3P); 3.12 (s, 1H, CHCOPh); 4.70 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 12.6$ Hz, PhCCHCPh); 7.80–6.94 (m, 20H, Ph). – FD-MS: $m/z = 816$ [M^+].

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{PRu}_2$ (816.8) Ber. C 55.88 H 3.80
Gef. C 55.71 H 3.76

2. Fraktion (orange): 9 mg (18%) **3b**, nach Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (3:1) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 167 °C. – IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2056 sst, 2003 sst, br, 1967 m, 1942 w. – ^1H -NMR: $\delta = 0.95$ (d, 9H, $^3J_{\text{PH}} = 9.3$ Hz, Me_3P); 2.94 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 11.0$ Hz, CHCOPh); 5.18 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz, PhCCHCPh); 7.92–6.92 (m, 20H, Ph). – FD-MS: $m/z = 816$ [M^+].

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{PRu}_2$ (816.8) Ber. C 55.88 H 3.80
Gef. C 55.62 H 3.71

Umsetzung von 1b mit Phenylacetylen: Eine Lösung von 80 mg (0.120 mmol) **1b** in 20 ml Cyclohexan wurde mit 24 mg (26 μl , 0.24 mmol, einfacher Überschuß) $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach 4 h war laut DC-Kontrolle nur noch eine Spur des Eduktes vorhanden. Die Reaktion wurde abgebrochen, die Reak-

tionslösung zur Trockne eingengt und der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen. Diese Lösung wurde mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:2) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (rot): 4 mg (5%) **1b**.

2. Fraktion (rot): 9 mg (12%) **4**, das durch Umkristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 nicht analysenrein gewonnen werden konnte. – IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2053 st, 2035 sst, 1992 w, 1971 sst, 1910 w. – ^1H -NMR: $\delta = 0.99$ (d, 9H, $^3J_{\text{PH}} = 9.6$ Hz, Me_3P); 2.66 (s, 1H, PhCCHCPh); 4.58 (dd, 1H, $J_{\text{PH}} = 5.4$, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, HCCPhCH); 5.63 (s, 1H, CHCOPh); 7.89–7.05 (m, 20H, Ph); 9.66 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, HCCPhCH). – FD-MS: $m/z = 814$ [M^+].

Strukturanalyse von 3a^[22]: Das allgemeine Vorgehen bei der Strukturbestimmung war wie vorstehend beschrieben^[8]. Rote Kri-

Tab. 1. Atomparameter von **3a**

Atom	X/A	X/B	X/C	U_{eq}
Ru (1)	5272 (1)	8845 (1)	182	40 (1)
Ru (2)	3859 (1)	6107 (1)	-183 (1)	43 (1)
P (1)	2657 (3)	3707 (3)	-244 (1)	63 (2)
C (11)	7268 (12)	9761 (11)	271 (4)	54 (5)
C (12)	5048 (10)	10418 (11)	241 (4)	56 (5)
C (13)	5533 (12)	9011 (12)	-508 (5)	59 (6)
C (21)	5460 (13)	6074 (13)	-343 (5)	72 (7)
C (22)	3471 (13)	6187 (12)	-866 (4)	64 (6)
O (11)	8452 (7)	10335 (9)	293 (3)	79 (4)
O (12)	4910 (10)	11366 (9)	241 (4)	97 (5)
O (13)	5743 (10)	9247 (10)	-919 (3)	94 (5)
O (21)	6467 (10)	6121 (12)	-479 (5)	124 (7)
O (22)	3158 (12)	6104 (10)	-1268 (3)	103 (7)
C (1)	3100 (9)	7452 (9)	123 (3)	38 (2)
C (2)	2562 (9)	6270 (9)	429 (3)	41 (2)
C (3)	3653 (10)	6059 (10)	635 (4)	45 (3)
C (4)	4942 (9)	7279 (9)	820 (3)	39 (2)
C (5)	4882 (10)	8418 (10)	1007 (4)	43 (2)
C (6)	5974 (10)	9501 (10)	1321 (3)	44 (2)
C (7)	959 (15)	2915 (15)	-527 (6)	101 (5)
C (8)	3477 (15)	3029 (15)	-639 (5)	95 (4)
C (9)	2356 (16)	2728 (16)	316 (5)	111 (5)
O (6)	7146 (7)	9657 (7)	1335 (3)	61 (2)
C (32)	2134 (7)	8226 (7)	-593 (2)	57 (3)
C (33)	1288	8731	-759	67 (3)
C (34)	493	8979	-419	68 (3)
C (35)	544	8722	86	69 (3)
C (36)	1390	8217	252	48 (2)
C (31)	2185	7969	-88	45 (2)
C (42)	791 (6)	4726 (7)	1035 (2)	53 (3)
C (43)	-569	3778	1165	66 (3)
C (44)	-1623	3384	815	70 (3)
C (45)	-1317	3938	336	65 (3)
C (46)	43	4886	207	51 (2)
C (41)	1097	5280	556	41 (2)
C (52)	5693 (6)	6308 (7)	1484 (2)	55 (3)
C (53)	6479	5768	1680	70 (3)
C (54)	7543	5798	1399	72 (3)
C (55)	7822	6368	923	67 (3)
C (56)	7036	6908	726	55 (3)
C (51)	5972	6878	1007	43 (2)
C (62)	4547 (6)	10590 (7)	1555 (3)	66 (3)
C (63)	4359	11509	1850	72 (3)
C (64)	5299	12242	2228	76 (3)
C (65)	6427	12056	2311	73 (3)
C (66)	6615	11137	2015	66 (3)
C (61)	5675	10404	1638	45 (2)
C (111)	120 (23)	380 (25)	1415 (8)	149 (7)
C1 (1)	909 (7)	1784 (8)	1813 (3)	182 (5)
C1 (2)	668 (8)	-727 (8)	1511 (3)	208 (5)

stalle von **3a** mit einem Molekül CH_2Cl_2 pro Formeleinheit wurden aus Hexan/ CH_2Cl_2 (9:1) erhalten. Summenformel $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{PRu}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, Molmasse 901.7, Kristallgröße $0.18 \times 0.22 \times 0.32$ mm, Raumgruppe $P3_1$, $Z = 3$, $a = 1118.3(2)$, $c = 2687.3(5)$ pm, $V = 2.910(1) \text{ nm}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.54$, $d_{\text{gef.}} = 1.52 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 9.9 \text{ cm}^{-1}$, 2θ -Bereich $2-46^\circ$, hkl -Bereich $\pm h, \pm k, l$, 2541 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, 227 Variable, R -Wert nach empirischer Absorptionskorrektur 0.035, Restelektronendichten $+0.5$ und $-0.4 \cdot 10^6 \text{ e/pm}^3$. Tab. 1 enthält die Atomparameter.

- ^[1] Literaturübersicht bis 1982: *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, 1982, und J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* 1983, 83, 135–201.
- ^[2] C. P. Casey, J. D. Audett, *Chem. Rev.* 1986, 86, 339–352.
- ^[3] C. P. Casey, P. J. Fagan, W. H. Miles, S. R. Marder, *J. Mol. Cat.* 1983, 21, 173–188.
- ^[4] S. A. R. Knox, *Pure Appl. Chem.* 1984, 56, 81–89.
- ^[5] S. A. R. Knox, *J. Organomet. Chem.* 1990, 400, 255–272.
- ^[6] H. Vahrenkamp in *Organometallics in Organic Synthesis 2* (Hrsg.: W. Werner, G. Erker), Springer-Verlag, Berlin, 1989, S. 235–254.
- ^[7] H. Vahrenkamp, *Pure Appl. Chem.* 1991, 63, 643–649.
- ^[8] D. Heineke, D. S. Bohle, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 1993, 126, 355–363.
- ^[9] D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 1993, 126, 365–371, voranstehend.
- ^[10] H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. E1 (Hrsg.: M. Regitz), Thieme-Verlag, Stuttgart, 1982, S. 616–782.
- ^[11] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 1983, 95, 980–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1983, 22, 907–927.
- ^[12] P. H. Charmant, H. A. A. Dickson, N. S. Grit, J. B. Keister, S. A. R. Knox, D. A. V. Morton, A. G. Orpen, J. M. Vinas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 1393–1395.
- ^[13] A. J. Deeming, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, J. D. Bacher-Dirks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, 1879–1885; A. J. Deeming, R. S. Nyholm, M. Underhill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 224–225; A. J. Deeming, R. E. Kimber, M. Underhill, *ibid.* 1973, 277–278; A. J. Deeming, *J. Organomet. Chem.* 1977, 128, 63–72; A. J. Arce, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1982, 1155–1157; R. J. Goudsmit, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, M. J. Rosales, *ibid.* 1983, 2257–2261; S. C. Brown, J. Evans, L. E. Smart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980, 1021–1023; R. D. Adams, D. A. Katarhira, L. W. Yang, *Organometallics* 1982, 1, 235–239.
- ^[14] C. E. Summer, J. A. Collier, R. Pettit, *Organometallics* 1982, 1, 1350–1360.
- ^[15] A. F. Dyke, S. A. R. Knox, R. J. Naish, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980, 803–805.
- ^[16] B. F. G. Johnson, J. W. Kelland, J. Lewis, A. L. Mann, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980, 547–549.
- ^[17] vgl. W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 1982, 20, 159–263.
- ^[18] M. S. Taylor, M. Sabat, D. F. Shriver, *Organometallics* 1988, 7, 728–736.
- ^[19] F. A. Cotton, W. T. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 5412–5417.
- ^[20] R. Goddard, A. P. Humphries, S. A. R. Knox, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1975, 508–509.
- ^[21] H. J. Bestmann, B. Arnsason, *Chem. Ber.* 1962, 95, 1513–1527.
- ^[22] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **3a** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320543, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[372/92]