

JOM 23135

Metallorganische Lewissäuren

XLVII *. Kationische Komplexe $[(OC)_5ReL]^+$ und $[Cp(OC)(Ph_3P)RuL]^+$ mit O-Donoren und N-Donoren (L = Carbonsäureester, Ethanol, Lacton, Lactam, Diphenylketimin) **

Jasna Milke, Christopher Missling, Karlheinz Sünkel *** und Wolfgang Beck

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, W-8000 München 2 (Deutschland)

(Eingegangen den 30. Juli 1992)

Abstract

The organometallic Lewis acids $(OC)_5Re^+$ and $Cp(OC)(Ph_3P)Ru^+$ form adducts with the O- and N-donors H_2O , $EtOH$, THF, acetone, CH_3CN , carboxylic esters, $NCCH_2CO_2Me$, $BrCH_2CO_2Me$, γ -valerolactone, δ -valerolactam, ϵ -caprolactam, benzophenone imine. The chiral ethanol complex $[Cp(OC)(Ph_3P)Ru(HOEt)]^+BF_4^-$ crystallizes as pairs of enantiomers $S_{Ru}S_O$ and $R_{Ru}R_O$ and the single crystal X-ray determination shows a hydrogen bridge between the oxygen atom of coordinated ethanol and the tetrafluoroborate anion.

Zusammenfassung

Die metallorganischen Lewissäuren $(OC)_5Re^+$ und $Cp(OC)(Ph_3P)Ru^+$ bilden Addukte mit den O- bzw. N-Donoren H_2O , $EtOH$, THF, Aceton, CH_3CN , Carbonsäureester, $NCCH_2CO_2Me$, $BrCH_2CO_2Me$, γ -Valerolacton, δ -Valerolactam, ϵ -Caprolactam, Benzophenonimin. Der chirale Ethanolkomplex $[Cp(OC)(Ph_3P)Ru(HOEt)]^+BF_4^-$ kristallisiert als Enantiomerenpaar $S_{Ru}S_O$ und $R_{Ru}R_O$ und die Röntgenstrukturanalyse zeigt eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Sauerstoffatom des koordinierten Ethanol und dem Tetrafluorborat-Anion.

1. Einleitung

Metallorganische Lewissäuren [2] wie $Cp(OC)_2Fe^+$ [3,4], $Cp(OC)(L)M^+$ (M = Fe, Ru) [4,5], $Cp^+(OC)_2M^+$ (M = Fe, Ru) [6][†], $Cp(OC)_2(L)Mo^+$ [7], $(R_3P)(OC)_3(ON)M^+$ (M = Mo, W) [8a], $(Ph_3P)_2(OC)M^+$ (M = Rh, Ir) [8b], $Cp(ON)(Ph_3P)Re^+$ [9], $(OC)_5M^+$ (M = Mn, Re) [7b,10] bilden eine Reihe von Lewis-Säure-Base-Addukten mit neutralen O-Donoren wie Wasser, Alkohol, Ether, Carbonsäureester, Ketonen, Aldehyden.

Solche Verbindungen wurden in jüngster Zeit vor allem von Gladysz und Mitarbeitern in zahlreichen Publikationen mit der chiralen stereochemisch erstaunlich "festen" Lewis-Säure $Cp(ON)(Ph_3P)Re^+$ [9,11,12] sowie von Faller *et al.* mit (Tripyridylmethan)- $Mo(NO)_2^+$ [13] und $Cp(OC)(Ph_3P)Ru^+$ [14] beschrieben. In Fortführung unserer Arbeiten über metallorganische Lewis-Säuren berichten wir über weitere Ergebnisse mit dem von uns viel untersuchten $(OC)_5Re^+$ sowie mit $Cp(OC)(Ph_3P)Ru^+$.

Correspondence to: Prof. Dr. W. Beck.

* XLVI. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Professor Dr. Dr.h.c. Armin Weiß zum 65. Geburtstag gewidmet.

*** Röntgenstrukturanalyse.

[†] $Cp^* = C_5Me_5$.

2. Pentacarbonylrhenium-Komplexe $[(OC)_5ReL]^+$

Der hochreaktive Tetrafluorborato-Komplex $Re(CO)_5BF_3$ [2] bildet mit Carbonsäureestern, mit γ -Valerolacton, Lactamen, Cyanessigsäureester, 4-Cyanpyri-

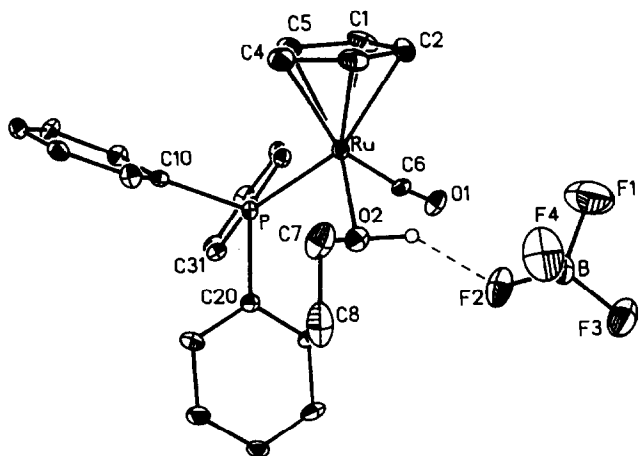


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall.

NMR-Spektrum nur ein intensives Signal ($\delta = -144.5$ ppm, CD_2Cl_2 , 85 MHz, -80°C) beobachtet.

An der Luft nimmt 2 weiteres Wasser auf und es bildet sich das Hemihydrat 3. Durch Hydratbildung wird das BF_4^- -Ion aus der H-Brückenbindung gelöst und es wird bei 3 nur eine IR-Bande des freien BF_4^- -Ions ($\nu(^{11}\text{BF}) = 1068 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet [21].

Bisher wurden relativ wenige Alkohol-Komplexe mit dem Metall in niedriger Oxidationsstufe isoliert [22–24]. Der Ethanol-Komplex 4 konnte röntgenographisch charakterisiert werden (Abb. 1, Tabellen 1 und 2). Die festgestellte Konformation soll im folgenden diskutiert werden.

Nach Davies *et al.* [25] wird die bevorzugte Konformation von Liganden, die mit dem chiralen Eisen-Fragment $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ verknüpft sind, im wesentlichen von sterischen Faktoren bestimmt. Zahlreiche Kristallstrukturanalysen untermauern diese Vorstellung.

Der sterische Anspruch der Liganden nimmt in der folgenden Reihe ab: $\text{PPh}_3 > \text{C}_5\text{H}_5 > \text{CO}$. Die

TABELLE 1. Wichtige Bindungsabstände und -winkel in 4

Bindung	(pm)	Winkel	($^\circ$)
Ru–C6	186.1(11)	Ru–C6–O1	172.7(9)
Ru–O2	217.2(8)	P–Ru–C6	90.1(4)
Ru–P	230.5(11)	P–Ru–O2	90.0(2)
C6–O1	115.2(14)	O2–Ru–C6	93.1(4)
O2–H	99.1(127)	Ru–O2–C7	120.5(7)
C7–O2	149.2(18)	Ru–O2–H	99.2(65)
C7–C8	150.2(20)	C7–O2–H	110.6(68)
H–F2	179.0	C8–C7–O2	110.7(11)
O2–F2	266.5	F2–B–F3	110.6(11)
B–F2	136.6(16)	F1–B–F4	105.7(12)
B–F1	140.8(20)		
B–F3	130.8(16)		
B–F4	131.7(17)		

TABELLE 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 4

Atome	x	y	z	U_{eq}^a
Ru	10000	7499(1)	0	29(1)
C(1)	11657(9)	7374(10)	573(11)	59(5)
C(2)	11378(9)	6599(9)	–81(9)	51(4)
C(3)	10685(9)	6041(8)	324(9)	50(4)
C(4)	10494(10)	6447(9)	1182(9)	50(4)
C(5)	11102(10)	7294(9)	1356(10)	51(5)
C(6)	10190(8)	8436(8)	–896(7)	34(3)
O(1)	10404(7)	9038(6)	–1385(6)	51(3)
O(2)	8632(6)	6948(6)	–916(6)	41(3)
C(7)	8108(12)	6086(11)	–618(10)	71(6)
C(8)	7042(11)	6010(13)	–1189(10)	95(8)
P	9018(2)	8541(2)	718(2)	24(1)
C(10)	8839(7)	8186(7)	1937(7)	26(3)
C(11)	8403(8)	7295(7)	2070(8)	36(4)
C(12)	8269(8)	7014(8)	2982(8)	38(4)
C(13)	8552(8)	7567(9)	3773(7)	42(4)
C(14)	9020(10)	8454(8)	3663(8)	42(4)
C(15)	9141(8)	8748(7)	2742(7)	36(3)
C(20)	7760(7)	8726(6)	4(7)	27(3)
C(21)	6853(8)	8493(8)	330(8)	37(3)
C(22)	5907(8)	8630(8)	–282(8)	41(4)
C(23)	5850(9)	9043(9)	–1182(9)	36(4)
C(24)	6746(10)	9302(8)	–1507(9)	45(4)
C(25)	7705(8)	9129(8)	–908(7)	34(3)
C(30)	9522(7)	9753(7)	942(6)	26(3)
C(31)	8849(8)	10480(7)	1077(7)	29(3)
C(32)	9227(9)	11391(8)	1327(8)	37(4)
C(33)	10264(10)	11588(8)	1392(8)	47(4)
C(34)	10949(9)	10846(9)	1232(8)	46(4)
C(35)	10538(8)	9944(7)	991(7)	32(3)
B	8874(13)	5824(9)	–3331(10)	42(5)
F(1)	9949(8)	5850(10)	–3145(9)	138(6)
F(2)	8603(7)	6562(5)	–2790(5)	77(4)
F(3)	8623(8)	6010(7)	–4261(6)	89(4)
F(4)	8625(9)	4985(6)	–3018(8)	109(5)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Lückengröße zwischen diesen Liganden nimmt aber wegen Winkelfaktoren in der folgenden Reihe ab: $\text{Cp} | \text{CO} > \text{PPh}_3 | \text{Cp} > \text{PPh}_3 | \text{CO}$. Aus sterischen Gründen sollte man daher für 4—z.B. für das Enantiomere S_{Ru} dargestellt—die Konformation A oder B, in denen der Ethylrest zwischen den weniger raumerfüllenden CO- und Cp-Liganden sitzt, erwarten. Es handelt sich bei A und B um Diastereomere ($S_{\text{Ru}}S_{\text{O}}$ und $S_{\text{Ru}}R_{\text{O}}$), die sich in der Konfiguration am Sauerstoff unterscheiden (Abb. 2).

Im Kristall jedoch erscheint ein Diastereomeres als Enantiomerenpaar in der Konformation C, also $S_{\text{Ru}}S_{\text{O}}$ und $R_{\text{Ru}}R_{\text{O}}$.

Der Grund für diese Konfiguration liegt in der festen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Alkohol-Proton und dem Fluor-Atom des Tetrafluoroborat-Anions (H–F: 179.0 pm; O–F: 26.5 pm). Diese

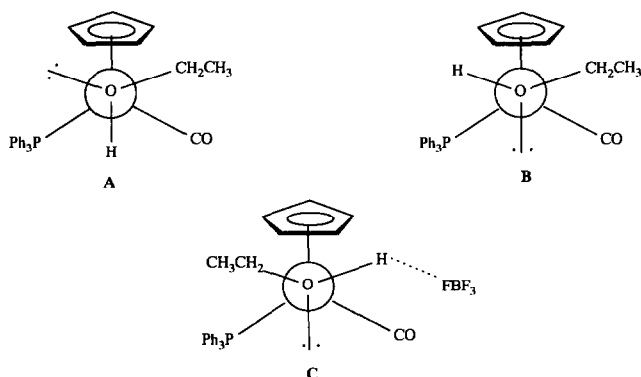


Abb. 2. Mögliche Konformere von 4.

macht das Proton quasi zum sterisch anspruchsvollsten Liganden und verweist die kleinere Ethylgruppe auf die Lücke zwischen dem Cyclopentadienylring und PPh₃-Liganden; den kleinsten Raum nimmt demzufolge das freie Elektronenpaar ein.

Die B–F Bindungslängen kann man in eine Gruppe zweier kurzer Bindungen mit *ca.* 131 pm und zweier langer Bindungen mit *ca.* 139 pm unterteilen, es liegt also eine Verzerrung von T_d in Richtung C_{2v} vor.

Der Ru–O2–C7-Winkel ist mit 120.5(7)° kleiner als der Re–O–C-Winkel mit 132.1° im [Et₄N][Br₄Re(NO)(EtOH)] [23]. Eine Wasserstoff-Brücke zwischen koordiniertem Alkohol und dem O-Atom des Trifluormethansulfonat-Anions fanden kürzlich Bullock und Norton und Mitarbeiter [24] in dem Komplex [Cp(OC)₃W(HOCHMe₂)]OSO₂CF₃, der in einer interessanten Reaktion aus Cp(OC)₃WH, Aceton und Trifluormethansulfonsäure entsteht. Hier ist der Winkel W–O–C am koordinierten Alkohol 131.2° und damit ebenfalls deutlich größer als in 4. Ähnlich wie in 4 ist aber der Befund, daß die H-Brücken bildende S–O-Bindung nicht länger als die anderen S–O-Bindungen ist.

Im IR-Spektrum von 4 fällt die durch Wasserstoffbrücken hervorgerufene, bei 3363 cm⁻¹ erscheinende OH-Bande auf. Dieser Wert liegt höher als der bei 2 (3311 cm⁻¹), aber noch unter dem des hydratisierten Aqua-Komplexes 3 (3385 cm⁻¹). Durch Symmetrierniedrigung treten vier ν (BF)-Banden auf: 1084 (vs), 1027 (vs), 991 (vs), 760 cm⁻¹ (s).

Im ¹H-NMR-Spektrum von 4 erscheint das Signal des OH-Protons als Doppeldublett bei 4.28 ppm mit der Kopplungskonstante ³J(HH) = 6.1 Hz durch Kopplung mit den diastereotopen Methylenprotonen. Die geminalen Protonen der Methylengruppe in der Ethylgruppe sind diastereotop und treten bei 3.36 ppm, respektive 3.25 ppm jeweils als Multipletts auf.

Diastereomere von 4 können in Lösung nicht beobachtet werden. Komplex 4 erscheint in Lösung als stereochemisch homogen. Hierfür sind verschiedene

Interpretationen möglich. Wenig wahrscheinlich erscheint, daß ein Diastereomeres stabiler als das andere ist. Anzunehmen ist eine niedrige Sauerstoff-Inversions-Barriere wie bei dem THF-Komplex Cp(ON)(Ph₃P)Re(THF)⁺ [26]. Schließlich können A und B auch durch einen einfachen, aber sehr schnellen Protonen-Abstraktions/Additions-Mechanismus ineinander überführt werden.

Für die THF- und Aceton-Komplexe 5 und 6a findet man in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nur einen Signalsatz, entsprechend einer niedrigen Ru–O-Inversionsbarriere, wie auch bei dem chiralen Re-Komplex Cp(ON)(Ph₃P)ReL⁺ (L = THF, OCMe₂) [26] festgestellt wurde.

Die tiefe Lage der Carbonylbande im IR-Spektrum von 6a–d beweist die Koordination der Liganden über das Carbonyl–O-Atom (η^1 -Bindung). Bei einer η^2 -Bindung würde im Bereich von 1650 cm⁻¹ keine Carbonylbande auftreten. Im ¹H-NMR-Spektrum von 6b fallen die Signale der diastereotopen Methylenprotonen auf, die mit 3.62 und 3.44 ppm deutlich verschieden sind. Cyanessigsäuremethylester in 6e wird ebenso wie in dem entsprechenden Cp(OC)₂Fe-Komplex [24] über die Nitrilgruppe koordiniert, da die ν (CN)-Bande im IR-Spektrum zu größeren Wellenzahlen verschoben wird, während die Carbonyl-Absorption unverändert gegenüber dem freien Ester bleibt.

4. Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Geräte Jeol FX-90 Q, Bruker 200, Jeol GSX 270 Q und Jeol EX 400; TMS bzw. deuterierte Lösungsmittel als interner Standard. IR-Spektren: Geräte Perkin–Elmer Modell 841, Nicolet 5 ZDX FT.

Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium [27] und (η^5 -C₅H₅)X(OC)(Ph₃P)RuCl [28] wurden wie beschrieben erhalten. Die organischen Verbindungen wurden im Handel bezogen. Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter Argon-Atmosphäre mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Pentacarbonyl(ester)rheniumtetrafluoroborate (1a–1k)

Zu einer Suspension von 70–150 mg (0.20–0.36 mmol) (OC)₅ReFBF₃ in CH₂Cl₂ gibt man den Ester in 5–10%igem Überschuß. Nach 15–30 min Reaktionsdauer wird die farblose Suspension eingengt und mit Diethylether zur vollständigen Fällung des Produktes überschichtet. Der meist farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit je 3 ml Diethylether, einmal mit 5 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten betragen 80–95%.

4.2. Pentacarbonyl(essigsäureethylester)rhenium-tetrafluoroborat (1a)

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2169w, 2106w, 2067s, 2008m [ν(CO)]; 1640vs [ν(C=O)]. Freier Ligand Essigsäureethylester: IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 1735vs [ν(C=O)].

4.3. Pentacarbonyl(essigsäure-n-butylester)rhenium-tetrafluoroborat (1b)

IR (Nujol, cm⁻¹): 2165m, 2045vsbr, 2014s, 1993s, 1985m [ν(CO)]; 1640vs [ν(C=O)]; 1050 vsbr [ν(BF₄)]. Freier Ligand Essigsäurebutylester: IR (Hexan, cm⁻¹): 1750vs [ν(C=O)].

4.4. Pentacarbonyl(propionsäureethylester)rhenium-tetrafluoroborat (1c)

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2169w, 2106w, 2068s, 2008m [ν(CO)]; 1629vs [ν(C=O)]. Freier Ligand Propionsäureethylester: IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 1733vs [ν(C=O)].

4.5. Pentacarbonyl(γ-valerolacton)rhenium-tetrafluoroborat (1d)

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2169w, 2106w, 2058s, 2008m [ν(CO)]; 1688vs [ν(C=O)]. IR (Nujol, cm⁻¹): 2174m, 2046vsbr, 2010s, 1989s [ν(CO)]; 1676vs [ν(C=O)]; 1064vsbr [ν(BF₄)]. ¹H-NMR (90 MHz, Aceton-d₆): δ 1.35–1.42 (d, 3H, CH₃); 2.45 (m, 4H, CH₂CH₂); 4.66 (q, 1H, CH) ppm. ¹³C-NMR (22.5 MHz, Aceton-d₆): δ 20.5 (CH₃); 29.8, 29.6 (CH, CH₂); 77.2 (O–CH₂); 177.3 (ReCO_{ax}); 180.4 (ReCO_{eq}); 180.4 (C=O) ppm. Freier Ligand γ-Valerolacton: IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 1783vs [ν(C=O)]. IR (Hexan, cm⁻¹): 1776vs [ν(C=O)]. Freier Ligand γ-Valerolacton: ¹H-NMR (90 MHz, Aceton-d₆): δ 1.35 (d, 3H, CH₃); 2.5 (m, 4H, CH₂–CH₂); 4.65 (q, 1H, CH) ppm. ¹³C-NMR (22.5 MHz, Aceton-d₆): δ 21.06 (CH₃); 29.7, 28.9 (CH, CH₂); 77.1 (O–CH₂); 176.2 (C=O) ppm.

4.6. Pentacarbonyl(δ-valerolactam)rhenium-tetrafluoroborat (1e)

IR (Nujol, cm⁻¹): 2157m, 2080vsbr, 2039m, 1976s, 1960w [ν(CO)]; 1630s [ν(C=O)]; 1056vsbr [ν(BF₄)]. ¹H-NMR (90 MHz, d₆-Aceton): δ 1.85m (4H, CH₂CH₂); 2.55 (m, 2H, CH₂CO); 3.5 (m, 2H, CH₂N); 8.13 (s, br, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (22.5 MHz, Aceton-d₆): δ 20.0, 18.3 (CH₂, CH₂); 30.2 (CH₂–CO); 42.7 (CH₂–N); 179.2 (ReCO_{ax}); 180.3 (C=O); 180.7 (ReCO_{eq}) ppm. Freier Ligand δ-Valerolactam: IR (Hexan, cm⁻¹): 3199m [ν(NH)]; 1678vs [ν(C=O)]. ¹H-NMR (90 MHz, d₆-Aceton): δ 1.65 (m, 4H, CH₂CH₂); 2.3 (m, 2H, CH₂CO); 3.3 (m, 2H, CH₂–N); 6.6 (s, br, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (22.5 MHz, Aceton-d₆): δ 22.1, 20.7 (CH₂, CH₂); 31.4 (CH₂CO); 42.0 (CH₂N); 172.4 (C=O) ppm.

4.7. Pentacarbonyl(ε-caprolactam)rhenium-tetrafluoroborat (1f)

IR (Nujol, cm⁻¹): 3329m [ν(NH)]; 2169w, 2100m, 2045vsbr, 2011s, 1980w [ν(CO)]; 1620s [ν(C=O)]; 1050vsbr [ν(BF₄)]. IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3370m [ν(NH)]; 2170w, 2106w, 2046s, 2009m [ν(CO)]; 1647s [ν(C=O)]. ¹H-NMR (90 MHz, Aceton-d₆): δ 1.8 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂); 2.8 (m, 2H, CH₂CO); 3.6 (M, 2H, CH₂N); 8.1 (s, br, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (22.5 MHz, Aceton-d₆): δ 22.7 (CH₂); 30.1 (CH₂); 36.1 (CH₂–CO); 44.6 (CH₂–N); 180.9 (ReCO_{ax}); 181.2 (ReCO_{eq}) ppm. Freier Ligand ε-Caprolactam: IR (Nujol, cm⁻¹): 3300m [ν(NH)]; 1677s [ν(C=O)]. IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3419m [ν(NH)]; 1664vs [ν(C=O)]. ¹H-NMR (90 MHz, d₆-Aceton): δ 1.7 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂); 2.4 (m, 2H, CH₂CO); 3.1m (2H, CH₂N); 6.9 (s, br, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (22.5 MHz, Aceton-d₆): δ 23.1 (CH₂); 29.7, 30.4 (CH₂–CH₂); 42.7 (CH₂N); 178.8 (C=O) ppm. (Gef.: C, 25.53; H, 2.33; N, 2.88. C₁₁H₁₁BF₄NO₆Re ber.: C, 25.10; H, 2.1; N, 2.66%. Molmasse 526.2).

4.8. Pentacarbonyl(cyanessigsäuremethylester)rhenium-tetrafluoroborat (1g)

IR (Nujol, cm⁻¹): 2339m [ν(CN)]; 2174w, 2059vsbr, 2016m, 1980m, 1960vw [ν(CO)]; 1753s [ν(C=O)]; 1050vsbr [ν(BF₄)]. ¹H-NMR (90 MHz, Aceton-d₆): δ 3.8 (s, 3H, CH₃); 4.4 (s, 2H, CH₂) ppm. ¹³C-NMR (22.5 MHz, Aceton-d₆): δ 29.9 (CH₂); 53.5 (OCH₃); 123.8 (CN); 164.6 (C=O); 178.0 (ReCO_{ax}); 179.1 (ReCO_{eq}) ppm. Freier Ligand Cyanessigsäuremethylester: IR (Nujol, cm⁻¹): 2260m [ν(CN)]; 1754vs [ν(C=O)]. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ 3.6 (s, 2H, CH₂); 3.8 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C-NMR (22.5 MHz, CDCl₃): δ 24.7 (CH₂); 53.6 (CH₃); 114.2 (CN); 165.5 (C=O) ppm. (Gef.: C, 21.70; H, 1.01; N, 2.76. C₉H₅BF₄NO₇Re ber.: C, 21.10; H, 0.98; N, 2.73%. Molmasse 480.1).

4.9. Pentacarbonyl(2-phenylcyanessigsäureethylester)rhenium-tetrafluoroborat (1h)

IR (Nujol, cm⁻¹): 2314m [ν(CN)]; 2173w, 2112w, 2056vsbr, 1992m, 1960vw [ν(CO)]; 1752s [ν(C=O)]; 1072vsbr [ν(BF₄)]. Freier Ligand 2-Phenylcyanessigsäureethylester IR (Hexan, cm⁻¹): 2255m [ν(CN)]; 1748 vs [ν(C=O)].

4.10. Pentacarbonyl(4-cyanopyridin)rhenium-tetrafluoroborat (1i)

IR (Nujol, cm⁻¹): 2243m [ν(CN)]; 2172w, 2043vsbr, 2001m, 1958vw [ν(CO)]; 1551m, 1641m [ν(C=C), ν(C=N)]; 1050vsbr [ν(BF₄)]. ¹H-NMR (90 MHz, Aceton-d₆): δ 8.0–8.5 (m, 2H, β-, β'-H); 9.2–9.5 (m, 2H, α-, α'-H) ppm. ¹³C-NMR (22.5 MHz, Aceton-d₆): δ 115.4 (C–CN); 123.2 (CN); 129.6 (β-, β'-C); 159.2 (α-, α'-H) ppm. Freier Ligand 4-Cyanopyridin: IR (Nujol,

cm^{-1}): 2242m [$\nu(\text{CN})$]; 1545m, 1592m [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$]. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): δ 7.7 (m, 2H, β -, β' -H); 8.8 (m, 2H, α -, α' -H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, Aceton- d_6): δ 116.6 (C-CN); 120.4 (CN); 125.6 (β -, β' -C); 151.2 (α -, α' -C) ppm. (Gef.: C, 25.39; H, 1.43; N, 6.44. $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$ ber.: C, 25.55; H, 0.78; N, 5.42%. Molmasse 517.2).

4.11. Pentacarbonyl(2-pyridylelessigsäureethylester)rhenium-tetrafluoroborat (1j)

IR (Nujol, cm^{-1}): 2196w, 2045vsbr, 2001m, 1960vw [$\nu(\text{CO})$]; 1738s [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1545m, 1625s, 1640m [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$]; 1058 vsbr [$\nu(\text{BF}_4)$]. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): δ 1.23 (t, 3H; CH_3); 4.27 (q, 2H, OCH_2); 5.25 (s, 2H, CH_2); 8.2 (m, 2H, m -, m' -H); 8.65 (m, 1H, p -H); 9.4 (m, 1H, o -H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, Aceton- d_6): δ = 13.6 (CH_3); 62.0 (OCH_2); 68.4 (CH_2); 129.5, 126.5 (m -, m' -C); 147 (p -C); 155.8 (O-C); 159.5 (i -C); 167.9 (C=O); 180.7 (ReCO_{ax}); 180.9 (ReCO_{eq}) ppm. Freier Ligand 2-Pyridylelessigsäureethylester: IR (Nujol, cm^{-1}): 1752vs [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1594m, 1573m [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$]. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): δ 1.28 (t, 3H, CH_3); 3.8 (s, 2H, CH_2); 4.17 (q, 2H, OCH_2); 7.1 (m, 2H, m -, m' -H); 7.5 (m, 1H, p -H); 8.3 (m, 1H, O-H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, Aceton- d_6): δ 15.9 (CH_3); 43.3 (CH_2); 60.1 (OCH_2); 118.3 (m -C); 125.5 (m -C); 139.3 (p -C); 144.8 (O-C); 152.6 (i -C); 169.8 (C=O) ppm.

4.12. Pentacarbonyl(benzophenonimin)rhenium-tetrafluoroborat (1k)

IR (Nujol, cm^{-1}): 3321w, 3174w [$\nu(\text{NH})$]; 2173w, 2095w, 2039vsbr, 2008m, 1998msh [$\nu(\text{CO})$]; 1597m, 1640m, 1660m [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{NH})$]; 1063vsbr [$\nu(\text{BF}_4)$]. IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3334w, 3265m [$\nu(\text{NH})$]; 2159w, 2140w, 2068w, 2032vsbr, 1977sbr, 1963s [$\nu(\text{CO})$]; 1570m, 1601s, 1640m [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{NH})$]. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): δ 7.9 (m, 10H). $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, Aceton- d_6): δ 130.4 (p' -, m -, m' -C); 133.0 (p -C); 137.1 (i -C). Freier Ligand p -Benzophenonimin: IR (Hexan, cm^{-1}): 3264w [$\nu(\text{NH})$]; 1571m, 1606s, 1669m [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{NH})$]. IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3264w [$\nu(\text{NH})$]; 1570m, 1603s, 1658m [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{NH})$]. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): δ 7.4 (m, 10H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, Aceton- d_6): δ 128.4 (o -, o' -, p -, p' -C); 130.0 (p -C); 139.9 (i -C); 176.9 (C=NH) ppm.

4.13. Aqua(carbonyl)(cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)rutheniumtetrafluoroborat (2)

Zu einer Lösung von 43 mg (0.22 mmol) AgBF_4 in 5 ml Dichlormethan werden 98 mg (0.20 mmol) (η^5 -Cp)Ru(CO)(PPh₃)Cl gegeben. Unter Lichtausschluß wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Silberchlorid wird abzentrifugiert und die klare

orangefarbene Lösung mit Hexan überschichtet. Es werden orangefarbene Nadeln erhalten. Ausbeute 106 mg (94%). Smp. (Zers.) 146°C. IR (Nujol, cm^{-1}): 3311m [$\nu(\text{OH})$]; 1982vs [$\nu(\text{CO})$], 1100, 1054, 975, 760vs [$\nu(\text{BF})$]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.49–7.25 (m, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 5.10 (s, C_5H_5), 3.13 (d, $J = 0.98$, H_2O) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CD_2Cl_2): δ 133.0 (d, $J = 12.1$, o), 131.0 (d, $J = 47.0$, i), 129.1 (s, p), 128.5 (d, $J = 12.1$, m), 82.5 (s, C_5H_5) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (109.3 MHz, CD_2Cl_2): δ 49.8 (s). (Gef.: C, 51.91; H, 4.48. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PRu}$ ber.: C, 51.36; H, 3.95 %. Molmasse 561.3).

4.14. Aqua(carbonyl)(cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)rutheniumtetrafluoroborathydrat (3)

Die orangefarbenen Nadeln werden für 10 min an der Luft stehen gelassen. Diese verfärben sich nach gelb. Es hat sich ein Hemihydrat gebildet. (Gef.: C, 50.44; H, 3.99. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{O}_{2.3}\text{PRu}$ ber.: C, 50.55; H, 4.07 %. Molmasse 570.3).

4.15. (Carbonyl)(cyclopentadienyl)ethanol(triphenylphosphan)rutheniumtetrafluoroborat (4)

Verbindung 2 wird in Lösung aus 40 mg (0.21 mmol) AgBF_4 und 95 mg (0.19 mmol) (η^5 -Cp)Ru(CO)(PPh₃)Cl in 5 ml CH_2Cl_2 erzeugt. Mit 0.1 ml (1.0 mmol) Ethanol wird für 10 min gerührt, die Lösung auf die Hälfte eingengt und mit Ether überschichtet.

Orangefarbene Kristalle entstehen durch Überschichten der Lösung mit einem $\text{Et}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -Gemisch. Ausbeute: 102 mg (93%). Smp. (Zers.) 144°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3363m [$\nu(\text{OH})$]; 1977s [$\nu(\text{CO})$]; 1084, 1027, 991vs [$\nu(\text{BF})$]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.57–7.32 (m, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 5.12 (s, C_5H_5), 4.28 (dd, $J = 6.10$, HO), 3.36 (m, OH'H), 3.25 (m, CH'H), 0.88 (t, $J = 7.0$, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CD_2Cl_2): δ 132.7 (d, $J = 12.1$ o=, 131.8 (d, $J = 48.4$, i), 130.8 (s, p), 128.7 (d, $J = 10.7$, m), 84.9 (s, C_5H_5), 58.0 (s, CH_2), 17.9 (s, CH_3) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (109.3 MHz, CO_2Cl_2): δ 50.5 (s) ppm. (Gef.: C, 52.94; H, 4.32. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PRu}$ ber.: C, 52.99; H, 4.45 %. Molmasse 589.3).

4.16 (Carbonyl)(cyclopentadienyl)tetrahydrofuran(triphenylphosphan)rutheniumtetrafluoroborat (5)

Zu einer Lösung von 33 mg (0.17 mmol) AgBF_4 in 5 ml THF werden 79 mg (0.16 mmol) (η^5 -Cp)Ru(CO)(PPh₃)Cl hinzugegeben. Unter Lichtausschluß wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene AgCl wird abzentrifugiert und der Niederschlag dreimal mit je 5 ml THF extrahiert. Die klare gelborange Lösung wird auf wenige ml eingengt. Mit Ether wird ein gelber Niederschlag ausgefällt. Man zentrifugiert ihn ab, wäscht dreimal mit je 5 ml Ether und trocknet im Hochvakuum. Ausbeute 89 mg (90%). Smp. (Zers.)

130°C. IR (KBr, cm^{-1}): 1979s [$\nu(\text{CO})$]; 1062s, br [$\nu(\text{BF}_4)$]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.51–7.22 (m, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 5.21 (s, C_5H_5), 3.63 (q, 2H), 3.40 (q, 2H), 1.60 (q'q, 2H), 1.43 (d, q, 2H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CDCl_3): δ 202.7 (s, CO), 133.4 (d, $J = 113$, o) 1320 (d, $J = 49.3$, i), 131.7 (s, p), 129.4 (d, $J = 10.4$, m), 85.0 (s, C_5H_5), 67.9 (C, CH_2O), 25.6 (s, CH_2) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (109.3 MHz, CDCl_3): δ 51.2 (s). (Gef.: C, 54.69; H, 4.52. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PRu}$ ber.: C, 54.65; H, 4.59 %. Molmasse 615.4).

4.17. Aceton(carbonyl)(cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)rutheniumtetrafluoroborat (6a)

Zu einer Lösung von 48 mg (0.25 mmol) AgBF_4 in 5 ml THF werden 118 mg (0.25 mmol) ($\eta^5\text{-Cp}$) $\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ gegeben. Unter Lichtausschluß wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Silberchlorid wird abzentrifugiert und anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Der gelbe, ölige Rückstand wird mit 3 ml Aceton versetzt. Es entsteht eine orangefarbene, klare Lösung. Diese wird 20 min gerührt und auf wenige ml eingeeengt. Anschließend wird mit Ether ein leuchtend orangefarbener Niederschlag ausgefällt, der dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 138 mg (95%). Smp. (Zers.) 116°C. IR (KBr, cm^{-1}): 1970vs [$\nu(\text{CO})$]; 1645s [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1059s, br [$\nu(\text{BF}_4)$]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.47–7.20 (m, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 5.14 (s, C_5H_5), 2.13 (s, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CDCl_3): δ 133.3 (d, $J = 108$, o), 132.5 (d, $J = 48.4$, i), 131.1 (d, $J = 2.7$, p), 129.1 (d, $J = 10.8$, m), 84.5 (s, C_5H_5), 32 (s, CH_3 , C=O) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (109.3 MHz, COCl_2): δ 49.5 (s). (Gef.: C, 53.98; H, 4.23. $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PRu}$ ber.: ber.: C, 53.93; H, 4.36 %. Molmasse 601.3).

4.18 (Carbonyl)(cyclopentadienyl)essigsäureethylester (triphenylphosphan)rutheniumtetrafluoroborat (6b)

110 mg (0.17 mmol) **5** werden in 5 ml CH_2Cl_2 mit 0.1 ml (1.0 mmol) Essigsäuremethylester 20 min gerührt. Die hellgelbe Lösung wird stark eingeeengt und mit Ether wird ein gelber Niederschlag ausgefällt. Das gelborange Pulver wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 87 mg (81%). Smp. (Zers.) 112°C. IR (KBr, cm^{-1}): 1981 vs [$\nu(\text{CO})$]; 1941s [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1054s, br [$\nu(\text{BF}_4)$]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.57–7.31 (m, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 5.08 (s, C_5H_5), 3.62 (m, CH'H), 3.44 (m, CH'H), 2.17 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 0.09 (t, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CD_2Cl_2): δ 202.0 (s, CO), 188.8 (s, C=O), 133.3 (d, $J = 10.8$, o), 132.2 (d, $J = 55.1$, i), 131.1 (d, $J = 2.7$, p), 129.1 (d, $J = 10.8$, m), 84.6 (s, C_5H_5), 67.9 (s, CH_2), 25.5 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 10.5 (s, CH_3) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (109.3 MHz): δ 49.6 (s).

4.19. Bromessigsäuremethylester(carbonyl)(cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ruthenium-tetrafluoroborat (6c)

113 mg (0.18 mmol) **5** werden in 5 ml CH_2Cl_2 mit 0.1 ml (0.80 mmol) Bromessigsäuremethylester 30 min gerührt. Die orangefarbene Lösung wird bis auf 3 ml eingeeengt. Mit Ether wird ein orangefarbener Niederschlag ausgefällt, der dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen wird. Anschließend wird das orangefarbene Pulver im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 84 mg (67%). Smp. (Zers.) 116°C. IR (KBr, cm^{-1}): 1965vs [$\nu(\text{CO})$]; 1648s [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1056s, br [$\nu(\text{BF}_4^-)$]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.56–7.19 (m, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 5.01/4.81 (s, C_5H_5), 3.77 (s, BrCH_2), 3.72 (s, OCH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CDCl_3): δ 203.5 (s, CO), 182.5 (s, C=O), 133.4 (d, $J = 10.7$, o), 133.3 (d, $J = 53.8$, i), 131.0 (s, p), 128.7 (d, $J = 10.8$, m), 86.8/84.1 (s, C_5H_5), 48.0 (s, OCH_3), 39.0 (s, BrCH_2) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (109.3 MHz, CDCl_3): δ 49.7 (s). (Gef.: C, 46.95; H, 4.07. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{BrBF}_4\text{O}_3\text{PRu}$ ber.: C, 46.58; H, 3.62 %. Molmasse 696.2).

4.20. (Carbonyl) ϵ -caprolactam(cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)rutheniumtetrafluoroborat (6d)

129 mg (0.19 mmol) **5** werden in 5 ml CH_2Cl_2 mit 28 mg (0.25 mmol) ϵ -Caprolactam 30 min gerührt. Die orangefarbene Lösung wird auf 3 ml eingeeengt und mit Ether versetzt. Der ausgefallene orangefarbene Niederschlag wird dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 81 mg (61%). Smp. (Zers.) 109°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3348m [$\nu(\text{NH})$]; 1952s [$\nu(\text{CO})$]; 1612s [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1060s, br [$\nu(\text{BF}_4)$]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.55–7.34 (m, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 5.09 (s, C_5H_5), 2.25 (m, CH_2), 2.10 (m, CH_2), 1.55 (m, CH_2), 1.37 (m, CH_2), 1.10 (m, 2H_2) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CD_2Cl_2): δ 201.8 (s, CO), 186.5 (s, C=O), 133.5 (d, $J = 11.3$, o), 132.8 (d, $J = 49.3$, i), 131.2 (d, $J = 2.8$, p), 129.0 (d, $J = 10.4$, m), 85.5 (s, C_5H_5), 44.0 (s), 36.1 (s), 30.0 (s), 28.3 (s), 22.8 (s) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (109.3 MHz, CD_2Cl_2): δ 49.7 (s).

4.21. (Carbonyl)cyanessigsäuremethylester(cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)rutheniumtetrafluoroborat (6e)

125mg (0.20 mmol) **5** werden in 5 ml CH_2Cl_2 mit 0.1 ml (1.0 mmol) Cyanessigsäuremethylester für 30 min gerührt. Die gelbe Lösung wird bis auf 3 ml eingeeengt und mit Ether versetzt. Der gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert und dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen. Das gelbe Pulver wird im Hochvakuum getrocknet. Aus einer Lösung von **6e** in Dichlormethan werden durch langsames Übersichten mit Ether gelbe Kristalle erhalten. Ausbeute: 94 mg (73%). Smp. (Zers.) 118°C. IR (KBr, cm^{-1}): 2380, 2280 vw [$\nu(\text{CN})$]; 1988vs [$\nu(\text{CO})$]; 1750s [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1062s, br [$\nu(\text{BF}_4)$]. $^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, CD₃CN): δ 7.53–7.20 (m, 3C₆H₅), 5.16 (s, C₅H₅), 3.72 (s, OCH₃), 3.58 (s, NCCH₂) ppm. ¹³C-NMR (102.4 MHz, CD₃CN): δ 206.9 (s, CO), 183.8 (s, C=O), 134.4 (d, $J = 11.3$, o), 133.3 (d, $J = 51.1$, i), 132.2 (d, $J = 1.9$, p), 129.9 (d, $J = 10.4$, m), 118.5 (s, CN), 87.4 (s, C₅H₅), 53.7 (s, OCH₃), 25.2 (s, NCH₂) ppm. ³¹P-NMR (109.3 MHz, CD₃CN): δ 49.4 (s). (Gef.: C, 52.14; H, 3.95; N, 2.33. C₂₈H₂₅BF₄NO₃PRu ber.: C, 52.36; H, 3.92; N, 2.18%. Molmasse 642.4).

4.22. Acetonitril(carbonyl)(cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)rutheniumtetrafluoroborat (6f)

80 mg (0.13 mmol) **5** werden in 5 ml CH₂Cl₂ mit 1 ml Acetonitril 20 min gerührt. Die gelbe Lösung wird im Vakuum stark eingengt und anschließend wird mit Ether ein hellgelber Niederschlag gefällt. Dieser wird dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 72 mg (94%). Smp. (Zers.) 109°C. IR (KBr, cm⁻¹): 2380, 2327, 2295w [ν (CN)]; 1972vs [ν (CO)]; 1055s, br [ν (BF₄)]. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.49–7.32 (m, 3C₅H₅), 5.16 (s, C₅H₅), 2.03 (s, CH₃CN) ppm. ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ 206.8 (s, CO), 133.2 (d, $J = 10.7$, o), 132.4 (d, $J = 51.1$, i), 131.2 (s, p), 129.1 (d, $J = 10.8$, m), 86.6 (s, C₅H₅), 30.8 (s, CH₃CN) ppm. ³¹P-NMR (109.3 MHz, CDCl₃): δ 50.1 (s). (Gef.: C, 52.50; H, 3.89; N, 2.43. C₂₆H₂₃BF₄NOPRu ber.: C, 53.44; H, 3.97; N, 2.40%. Molmasse 584.3).

4.23. (Carbonyl)(cyclopentadienyl)diphenylketimin(triphenylphosphan)rutheniumtetrafluoroborat (6g)

0.2 mmol **5** werden in 5 ml THF dargestellt. Nach Zentrifugation wird die klare gelbe Lösung in ein anderes Schlenkrohr überführt und auf –78°C abgekühlt. 33 μ l (0.2 mmol) HN=CPh₂ werden zugetropft. Man rührt 12 h und läßt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur kommen. Die entstandene gelbe Suspension wird zentrifugiert, die überstehende Lösung verworfen und der ausgefallene gelbe Niederschlag nach dreimaligem Waschen mit je 3 ml THF im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 106 mg (73%), Smp. (Zers.) 185°C. IR (KBr, cm⁻¹): 3260m [ν (NH)]; 1968vs [ν (CO)]; 1656m [ν (C=N)]; 1067s, br [ν (BF₄)]. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 12.13 (s, br, NH), 7.49–7.06 (m), 6.69 (d, 5C₆H₅) ppm. ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ 202.0 (s, CO), 185.4 (s, C=N), 140.6–127.4 (m, PPh₃, CPh₂), 87.7 (s, C₅H₅) ppm. ³¹P-NMR (109.3 MHz, CDCl₃): δ 52.9 (s). (Gef.: C, 61.81; H, 4.67; N, 1.94. C₃₇H₃₁BF₄NOPRu ber.: C, 61.34; H, 4.31; N, 1.93%. Molmasse 724.5).

5. Röntgenstrukturanalyse von **4**

Da aus den IR-Spektren das Vorliegen von Wasserstoffbrücken bekannt war, wurde die Kristallstruk-

turbestimmung bei –90° mit einer in einer Kapillare montierten Kristallnadel durchgeführt, in der Hoffnung, diese H-Brücken lokalisieren zu können. Die Elementarzellenbestimmung wurde mit 25 Reflexen $14.6^\circ \leq 2\theta \leq 25.1^\circ$ durchgeführt und ergab eine monokline Zelle mit dem Verdacht auf C-Zentrierung. Dies bestätigte sich anhand von 120 Reflexen im Bereich $4 < 2\theta < 20^\circ$, $+h$, $\pm k$, $\pm l$, weshalb anschließend nur noch die C-zentrierte Zelle gemessen wurde. Die Orientierung des Kristalls in der Kapillare war leider derart, daß wegen der Restriktion durch die Tieftemperaturvorrichtung kein aussagekräftiger Psi-Scan durchgeführt werden konnte. Auf eine Absorptionskorrektur mußte deshalb verzichtet werden, was die für eine Tieftemperaturbestimmung verhältnismäßig hohen R-Werte erklärt. Das H-Brücken-bildende H-Atom H0 konnte lokalisiert und mit fixiertem Temperaturfaktor verfeinert werden.

Kristalldaten: C₂₆H₂₆BF₄O₂PRu, M = 589.3, orangefarbene Nadel, $0.80 \times 0.30 \times 0.25$ mm³, monoklin, Cc, $a = 1330.9(7)$, $b = 1401.1(7)$, $c = 1395.8(6)$ pm, $\beta = 100.27(4)^\circ$, $V = 2.561(2)$ nm³, Z = 4, Dichte (ber.) 1.528 g cm⁻³, μ (Mo K α) = 7.10 cm⁻¹, $\lambda = 0.71073$ Å.

Datensammlung: Syntex-Nicolet R3, Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung, ω -Scan, $2 \leq \omega \leq 8.08^\circ$ min⁻¹, $\Delta\omega = \pm 0.45^\circ$, 3733 Reflexe gesammelt, davon 3370 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.91\%$) davon 3087 beobachtet ($|F| \geq 4\sigma(|F|)$).

Strukturlösung und Verfeinerung: Programm SHELXTL PLUS, Release 4.11/V, Lösung mittels direkter Methoden, Verfeinerung mittels Full-Matrix-Least-Square, 317 verf. Parameter, $R = 0.0596$, $R_w = 0.0590$ ($w = 1/\sigma^2(F)$). Alle Nicht-H-Atome anisotrop. Alle H-Atome außer H0 (d.i. das EtOH-Proton) auf berechneten Positionen (riding model). Die isotropen Auslenkungsparameter der H-Atome wurden fixiert (800 pm² für die aliphatischen H-Atome an EtOH, 500 pm² für die übrigen).

Die Extrema der letzten Differenzfouriersynthese betragen 1.00 e Å⁻³ bzw. –1.87 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56529, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

5. Anmerkung bei der Korrektur

Die Struktur von **6a** mit η' -gebundenem Aceton wurde inzwischen röntgenographisch bestimmt.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher

Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor R.M. Bullock, Brookhaven National Laboratory, und Herrn Professor J. Gladysz, Utah, danken wir für die Mitteilung von unveröffentlichten Ergebnissen.

Literatur

- 1 P. Rosendorfer, C. Robl und W. Beck, *Gazz. Chim. It.*, im Druck.
- 2 W. Beck und K. Sünkel, *Chem. Rev.*, **88** (1988) 1405.
- 3 B. D. Dombek und R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta*, **7** (1973) 345; B. M. Foxmann, P. T. Klemarczyk, R. E. Liptrot und M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.*, **187** (1980) 253; B. M. Mattson und W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 3186.
- 4 E. K. G. Schmidt und C. H. J. Thiel, *J. Organomet. Chem.*, **209** (1981) 373; C. Klasen, I.-P. Lorenz, S. Schmid und G. Beuter, *J. Organomet. Chem.*, **428** (1992) 363.
- 5 K. H. Griessmann, A. Stasunik, W. Angerer und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, **303** (1986) C29.
- 6 A. Tahiri, V. Guerchais, L. Toupet und C. Lapinte, *J. Organomet. Chem.*, **381** (1990) C47.
- 7 (a) K. Sünkel, U. Nagel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **251** (1983) 227; (b) M. Appel, W. Sacher und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **322** (1987) 351 und dort zit. Lit.
- 8 (a) W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 4599; R. V. Honeychuck, P. V. Bonnesen, J. Farahi und W. H. Hersh, *J. Org. Chem.*, **52** (1987) 5296; P. V. Bonnesen, C. L. Puckett, R. V. Honeychuck und W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 6070; (b) P. J. Stang, L. Song, Y.-H. Huang und A. M. Arif, *J. Organomet. Chem.*, **405** (1991) 403.
- 9 J. H. Merrifield, J. M. Fernández, W. E. Buhro und J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 4022; J. M. Fernández und J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 2672; W. E. Buhro, S. Georgiou, J. M. Fernández, A. T. Patton, C. E. Strouse und J. A. Gladysz, *Organometallics*, **5** (1986) 956.
- 10 (a) R. Mews, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 640; (b) K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **214** (1981) 81; K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1466; S. H. Strauss, K. D. Abney, K. M. Long und O. P. Anderson, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 1994.
- 11 F. Agbossou, J. A. Ramsden, Y. Huang, A. M. Arif und J. A. Gladysz, *Organometallics*, **11** (1992) 693; D. M. Dalton, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, A. M. Arif und J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 9198; Ch. M. Garner, J. M. Fernández und J. A. Gladysz, *Tetrahedron Lett.*, **30** (1989) 3931; C. M. Garner, N. Q. Méndez, J. J. Kowalczyk, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen und J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 5146.
- 12 I. Saura-Llamas, D. M. Dalton, A. M. Arif und J. A. Gladysz, *Organometallics*, **11** (1992) 683.
- 13 J. W. Faller und Y. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 1579 und dort zit. Lit.
- 14 J. W. Faller, Y. Ma, C. J. Smart und M. J. DiVerdi, *J. Organomet. Chem.*, **420** (1991) 237; R. J. Kulawiec, J. W. Faller und R. H. Crabtree, *Organometallics*, **9** (1990) 745.
- 15 Vgl. z.B. R. L. Bennett, M. I. Bruce, B. L. Goodall, M. Z. Iqbal und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1787; C. Choo Yin und A. J. Deeming, *J. Organomet. Chem.*, **133** (1977) 123.
- 16 E. O. Fischer und L. Knauß, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 1262; R. B. King und W. M. Douglas, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1339; W. A. Herrmann, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 2899; D. Sellmann und E. Thallmair, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 772; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 753; W. Danzer, W. Beck und M. Keubler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 1360; H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, F. Scott und R. Otte, *Organometallics*, **6** (1987) 1789; Th. Daniel, M. Müller und H. Werner, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 3118; K.-Y. Wong, Ch.-M. Che, Ch.-K. Li, W.-H. Chiu, Z.-Y. Zhou und Th. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 754.
- 17 D. L. Reger und C. J. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, **13** (1972) 153; E. K. G. Schmidt und Ch. H. Thiel, *J. Organomet. Chem.*, **220** (1981) 87.
- 18 D. M. Branan, N. W. Hoffman, E. A. McElroy, N. Prokopuk, A. B. Salzar, M. J. Robbins, W. E. Hill und T. R. Webb, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 1200.
- 19 E. Horn und M. R. Snow, *Aust. J. Chem.*, **37** (1984) 1375.
- 20 H. Bauer, U. Nagel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **290** (1985) 219; M. Green, H. P. Kirsch, F. G. A. Stone und A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977) 1755; K. Richter, E. O. Fischer und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, **122** (1976) 187; K. Schloter, U. Nagel und W. Beck, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 3775.
- 21 K. Schloter, *Dissertation*, Universität München, 1979.
- 22 M. Oltmanns und R. Mews, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 1324; R. H. Crabtree, P. C. Demon, D. Eden, J. M. Mihelcic, C. A. Parnell, J. M. Quirk und G. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 6994; K. R. Grundy und K. N. Robertson, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 3898; J. Y. Chen, K. R. Grundy und K. N. Robertson, *Can. J. Chem.*, **67** (1989) 1187; K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **290** (1985) 231; S. K. Agbossou, W. W. Smith und J. A. Gladysz, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 1293 und dort zit. Lit.
- 23 G. Ciani, D. Giusto, M. Manassero und M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 2156.
- 24 J. Song, D. J. Szalda, R. M. Bullock, C. J. C. Lawrie, M. A. Rodkin und J. R. Norton, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 1280; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** (1992) 1233.
- 25 B. K. Blackburn, S. G. Davies und M. Whittaker, in J. Bernal (Hrsg.), *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 3 Aufl., 1989.
- 26 S. K. Agbossou, J. M. Fernández und J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 476 und dort zit. Lit.
- 27 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, **117** (1984) 3169; W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.*, **26** (1989) 108; **28** (1990) 15.
- 28 D. A. Brown, H. J. Lyons und R. T. Sane, *Inorg. Chim. Acta*, **4** (1970) 621.