

JOM 23073

Übergangsmetallkomplexe von Diazenen

XXXI *. Orthometallierte Diazenkomplexe von Molybdän, Eisen und Ruthenium: Struktur und Umsetzung zu 2,3-Diphenylindol

Dieter Garn, Falk Knoch und Horst Kisch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, W-8520 Erlangen (Deutschland)

(Eingegangen den 10. Juni 1992)

Abstract

Irradiation of $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ or $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) in the presence of azobenzene or 4,4'-dimethylazobenzene affords orthometallated $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{pap})(\text{CO})$ ($\text{pap} = (\text{phenylazo})\text{phenyl}$) and $\text{Cp}^*\text{Ru}(4,4'\text{-dmpap})(\text{CO})$ (4,4'-dmpap = (4,4'-dimethyl)(phenylazo)phenyl), respectively. From comparison of NMR data, their structures are similar to that of $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{pap})(\text{CO})$ the structure of which was determined by X-ray diffraction analysis. These and the corresponding molybdenum complex $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{pap})(\text{CO})_2$ afford 2,3-diphenylindole when reacted thermally or photochemically with diphenylacetylene.

Zusammenfassung

Belichtung von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ oder $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CH}_3$, ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) in Gegenwart von Azobenzol bzw. 4,4'-Dimethylazobenzol ergibt die orthometallierten Komplexe $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{pap})(\text{CO})$ ($\text{pap} = (\text{phenylazo})\text{phenyl}$) bzw. $\text{Cp}^*\text{Ru}(4,4'\text{-dmpap})(\text{CO})$ (4,4'-dmpap = (4,4'-Dimethyl)(phenylazo)phenyl). Die Strukturzuordnung beruht auf dem Vergleich mit NMR-Daten von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{pap})(\text{CO})$, dessen Molekülstruktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Diese Verbindungen und der korrespondierende Molybdänkomplex $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{pap})(\text{CO})_2$ reagieren thermisch oder photochemisch mit Diphenylacetylen zu 2,3-Diphenylindol.

1. Einleitung

Orthometallierte Verbindungen [2a–d] sind wertvolle Zwischenstufen in der organischen Synthese, denn sie lassen sich zu regioselektiven Carbonylierungen [3], Vinylierungen [4], Acylierungen [5] und Halogenierungen [6] nutzen, oder mit Alkinen [7] umsetzen. Ein Schlüsselschritt im mechanistischen Ablauf ist dabei die ein- oder mehrfache Insertion kleiner Moleküle in eine Metall-Kohlenstoffbindung, wobei das Metall in fast allen Fällen Palladium ist. Es sind aber auch Insertionen von Alkinen in Kobalt- bzw. Mangan-Kohlenstoffbindungen möglich, wobei *N*-Anilinochinoline [8] bzw. Indenole [9] zugänglich werden.

Auch orthometallierte Diazenkomplexe können zur Synthese heterocyclischer Moleküle genutzt werden. So erhält man durch Insertion von CO in die Metall-Kohlenstoffbindung von $[\text{Pd}(\text{pap})\text{L}_2]_2$ ($\text{L} = \text{Cl}, \text{OAc}$; $\text{pap} = (\text{Phenylazo})\text{phenyl}$) Indazolinon- bzw. Lactonderivate oder 2-Ethoxycarbonylazobenzol [3,10] und durch Umsetzung mit Tolan und AgBF_4 gelangt man zu Cinnoliniumsalzen [11]. Ebenso lassen sich auch regioselektive Halogenierungen [12], Oxidationen [13] oder Alkylierungen [14] an diesem Komplex durchführen.

Im Gegensatz zur Reaktivität derartiger cyclopalladierter Diazenkomplexe, ist über analoge Reaktionen an Eisen-, Molybdän- oder Rutheniumkomplexen [15] nur wenig bekannt. Unser Interesse gilt daher solchen orthometallierten Diazenkomplexen. Wie berichtet [16] führt die Belichtung von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit Azobenzol bzw. 4,4'-Dimethylazobenzol zu den cyclometal-

Correspondence to: Dr. H. Kisch.

* XXX. Mitteilung siehe Lit. 1.

lierten Diazenkomplexen $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{pap})(\text{CO})$ bzw. $\text{Cp}^*\text{Fe}(4,4'\text{-dmpap})(\text{CO})$ ($4,4'\text{-dmpap} = (4,4' = \text{Dimethyl})\text{-}(\text{phenylazo})\text{phenyl}$). Die analogen Verbindungen $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{pap})(\text{CO})_2$ und $\text{Cp}^*\text{Mo}(4,4'\text{-dmpap})(\text{CO})_2$ werden durch thermische Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ mit dem jeweiligen Diazen erhalten. Im folgenden berichten wir über die Struktur von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{pap})(\text{CO})$, über die Synthese analoger Rutheniumkomplexe und deren Reaktion mit Alkinen.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese und Struktur

Belichtung von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ in Gegenwart von Azobenzol bzw. 4,4'-Dimethylazobenzol führt zu den gewünschten Komplexen $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{pap})(\text{CO})$ **1** bzw. $\text{Cp}^*\text{Ru}(4,4'\text{-dmpap})(\text{CO})$ **2**.

Der Verlauf der Umsetzung ist IR-spektroskopisch am Rückgang der Eduktbanden bei 1925 und 1754 cm^{-1} und dem Auftreten der Produktbande bei 1941 cm^{-1} verfolgbar. Eine weitere Carbonylschwingung wird bei 2006 cm^{-1} beobachtet, die vermutlich einer höhermolekularen Verbindung entstammt, welche aber bisher nicht isoliert werden konnte.

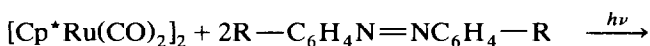
Auch die Belichtung des Alkylkomplexes $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ in Gegenwart von Azobenzol führt zur Bildung des orthometallierten Produkts.

Da die Synthese von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ schwierig ist, bringt diese zweite Variante trotz höherer Ausbeute keinen Vorteil gegenüber der ersten.

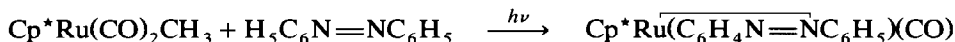
Beim Erhitzen der Edukte in Toluol unter Rückfluß wird keine Produktbildung beobachtet. Ebenso gelang weder photochemisch noch thermisch eine Umsetzung des chloroverbrückten Komplexes $[\text{Ru}(\text{pap})(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit Cp^*Li zu **1**, wie es analog für die Reaktion mit CpNa beschrieben ist [17].

NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen, daß in **1** und **2** ein orthometalliertes Diazen vorliegt.

Die Zuordnung der Signale des metallierten Phenylrings wird, wie bei den analogen Eisen- und Molybdänkomplexen [16] durch Vergleich zwischen substituiertem und unsubstituiertem Komplex getroffen. Aus dem ^1H -Spektrum von **2** (Abb. 2) läßt sich das Signal H^5 bei 7.75 ppm zuordnen. Nur für dieses



Schema 1.



(1)

Schema 2.

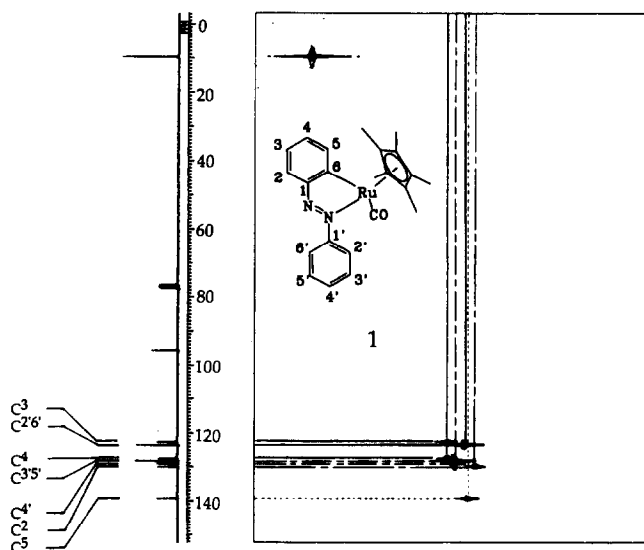
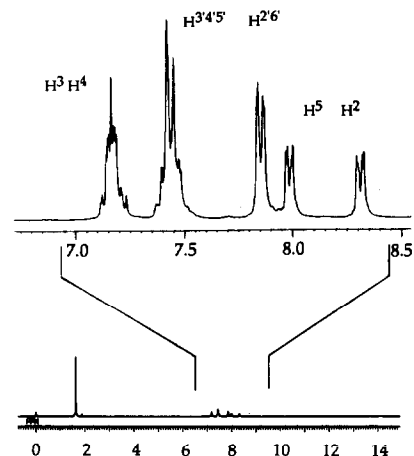
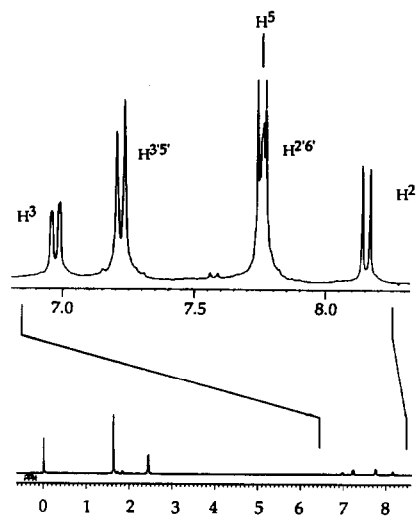
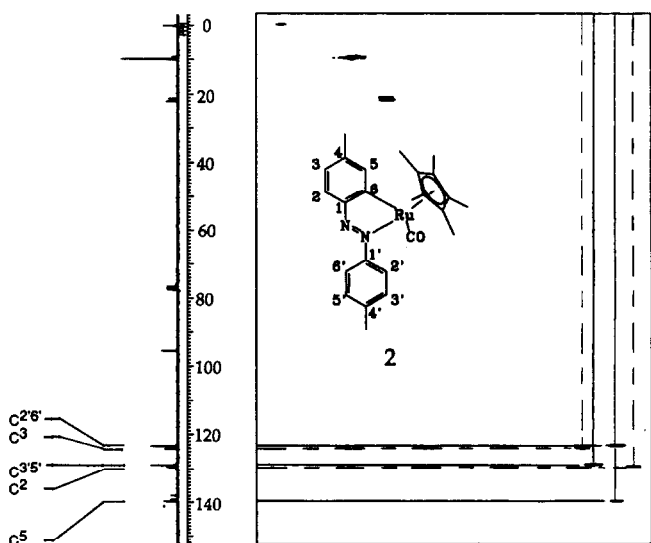


Abb. 1. Heteronukleares 2D-NMR Korrelationspektrum von **1**; CDCl_3/TMS .

Proton ist ein Singulett zu erwarten, das jedoch in diesem Fall durch das Dublett von $\text{H}^{2',6'}$ überlagert wird. Überträgt man diese Zuordnung auf **1**, resultiert für H^5 das Dublett bei 7.98 ppm (Abb. 1). Aufgrund der in **1** und **2** unterschiedlichen Integrationsverhältnisse analoger Signale folgt, daß H^4 in **1** Bestandteil des Multipletts bei 7.17 ppm ist. Da bei **2** sowohl H^3 als auch H^2 jeweils als Dublett erscheinen, ist keine

TABELLE 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe 1 und 2; (CDCl_3 , δ in ppm rel. TMS)

	^1H -NMR		^{13}C -NMR	
	1	2	1	2
CO			197.4	198.0
C-M			188.8	188.5
C-N			165.3	163.6
			156.0	153.9
$\text{CH}^{2',6'}$	7.85(2H,d)	7.76(2H,d)	123.4	123.3
$\text{CH}^{3',5'}$	7.43(2H,d)	7.21(2H,d)	128.4	128.8
$\text{CH}^{4'}$	7.43(1H,m)		129.1	139.1
CH^2	8.31(1H,d)	8.15(1H,d)	130.0	129.5
CH^3	7.17(1H,m)	6.97(1H,d)	122.7	124.1
CH^4	7.17(1H,m)		127.6	137.9
CH^5	7.98(1H,d)	7.75(1H,s)	139.2	139.7
$(\text{CH}_3)_5$	1.63(15H,s)	1.65(15H,s)	9.8	9.9
C_5			95.7	95.4
R		2.45(3H,s)		22.0
		2.40(3H,s)		21.2

Abb. 2. Heteronukleares 2D-NMR Korrelationsspektrum von 2; CDCl_3/TMS .

sofortige Unterscheidung möglich. Im unsubstituierten Komplex 1 hingegen erwartet man nur für H^2 ein, durch Fernkopplungen fein aufgespaltenes Dublett, wie es bei 8.31 ppm erscheint, und für H^3 ein Multipllett, wie es bei 7.17 ppm auftritt. In Analogie hierzu wird im Spektrum von 2 dem Proton H^2 das Dublett bei 8.15 ppm und H^3 das Dublett bei 6.97 ppm zugeordnet.

Diese, für den pap-Liganden typischen, chemischen Verschiebungen werden auch in analogen Pd- und Pt-Komplexen beobachtet [18,19]. Für H^2 resultiert jeweils das Resonanzsignal bei relativ tiefstem Feld, gefolgt von dem des Protons H^5 , wohingegen H^3 und H^4 immer bei höchstem Feld auftreten.

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale (Tabelle 1) wird gestützt durch DEPT-Spektren, welche die Unter-

scheidung von quartären Kohlenstoffatomen und C-H Gruppen gestatten, und durch Vergleich mit den Daten der freien Diazene [20,21] und bekannter orthometallierter Komplexe [18,19,22].

Heteronukleare 2D-NMR Spektren wurden aufgenommen um eine Unterscheidung innerhalb der C-H Gruppen treffen zu können. So korreliert H^5 in 1 bei 7.98 ppm bzw. 2 bei 7.75 ppm mit dem ^{13}C -NMR Signal bei 139.2 ppm bzw. 139.7 ppm. Damit erscheint das Signal von C^5 in beiden Komplexen bei tiefstem Feld. Für C^2 findet man Werte von 130.0 ppm (1) bzw. 129.5 ppm (2). H^3 korreliert dagegen jeweils mit einem Kohlenstoffatom bei relativ hohem Feld. In 1 beträgt der Wert für C^3 122.7, in 2 124.1 ppm. Analog zum ^1H -NMR Spektrum erscheinen die Signale von $\text{C}^{3,4}$ im Vergleich zu $\text{C}^{2,5}$ bei höherem Feld. Umgekehrt zur relativen Lage von H^2 zu H^5 , absorbiert C^5 bei tieferem Feld als C^2 . Aus dem Vergleich von 1 mit 2 erkennt man weiterhin, daß die Signale von C^4 und $\text{C}^{4'}$ bei 127.6 bzw. 129.1 ppm in 1 durch Einführung der Methylsubstituenten um ca. 10 ppm nach 137.9 bzw. 139.1 ppm verschoben werden. Wie erwartet, werden alle anderen Kohlenstoffatome dadurch kaum beeinflusst.

Die UV-VIS Spektren (Abb. 3) von 1 und 2 zeigen eine enge Verwandtschaft zu dem Spektrum von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{pap})(\text{CO})$ (3) [16], welches eine $\pi-\pi^*$ Bande ($\text{N}=\text{N}$) bei 318 nm ($\epsilon = 11100 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und zwei MC-Banden bei 466 nm ($\epsilon = 3100 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 592 nm ($\epsilon = 600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) besitzt. Der hohe Extinktionskoeffizient der kürzerwelligen MC-Bande deutet daraufhin, daß in diesem Bereich noch eine weitere Bande (vermutlich $\text{CTM} \rightarrow \text{pap}(\pi^*)$) verborgen

ist. Eine schwache Schulter bei 746 nm ($\epsilon = 220 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bzw. 604 nm ($\epsilon = 700 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) im Spektrum von **3** bzw. **1** deutet auf das Vorliegen einer weiteren MC-Bande. Derartige Banden wurden auch für cyclometallierte Diazenkomplexe des Nickels, Palladiums und Platins berichtet, ohne eine Zuordnung zu treffen [23a].

Die Anwesenheit eines Diazenliganden in **1** wird anhand der Bande des $\pi-\pi^*$ Übergangs bei 316 nm ($\epsilon = 12800 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) angedeutet. In gleicher Weise wie in den freien Liganden verschiebt sich diese im Fall des methylsubstituierten Komplexes **2** nach 339 nm ($\epsilon = 10400 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Im Einklang mit der größeren Kristallfeldaufspaltung von Ruthenium sind die MC-Übergänge in **1** im Vergleich zu **3** hypsochrom verschoben und treten nun bei 416 nm ($\epsilon = 4300 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und bei 502 nm ($\epsilon = 1700 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Sowohl bei den Eisen- als auch den Rutheniumkomplexen wird die Lage dieser Banden bei Ersatz des pap-Liganden durch dmpap nur unwesentlich beeinflusst.

Die NMR- und UV-VIS Spektren von **1** und **2** lassen auf einen orthometallierten Komplex schließen. Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{pap})(\text{CO})$ (**3**) bestätigt den Strukturvorschlag.

Wie erwartet, bildet das Eisenatom mit zwei Kohlenstoffatomen des Phenylrings und der Diazengruppe einen planaren fünfgliedrigen Metallacyclus, wie er auch in anderen cyclometallierten Diazenkomplexen verschiedener Übergangs- und Hauptgruppenmetalle beobachtet wird [23a-c]. Die längsten Bindungsabstände werden mit 196.5 bzw. 192.4 pm für Fe-C15 und Fe-N1 beobachtet. Damit einhergehend, resultiert für den Winkel C15-Fe-N1 mit 80.2° ein sehr kleiner Wert. Der benachbarte Winkel C10-C15-Fe beträgt 110.5° .

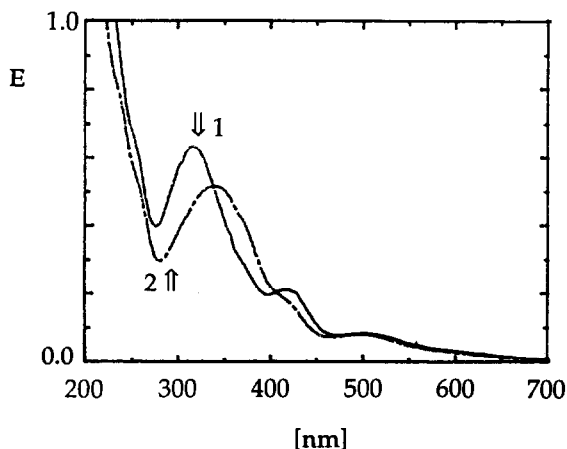


Abb. 3. UV-VIS Spektren von **1** (—) und **2** (---); $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; in *n*-Hexan.

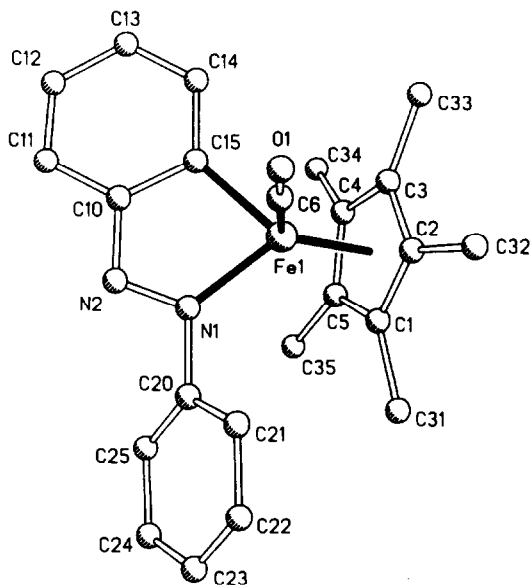


Abb. 4. Molekülstruktur von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{pap})(\text{CO})$ (**3**).

Die Diazengruppe wird durch die Metallierung nur geringfügig beeinflusst. Zwar wächst die Länge der N=N-Bindung von 124.7 pm auf 129.2 pm an, aber die Winkel C10-N2-N1 und C20-N1-N2 besitzen mit 110.1° bzw. 112.1° nahezu die gleichen Werte wie im unkoordinierten *trans*-Azobenzol (113.6°) [24]. Einen deutlichen Einfluß hat der Ringschluß mit dem Metall jedoch auf den Bindungswinkel C15-C10-N2, der sich um fast 7° verringert. Im freien Diazen existiert eine repulsive Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar an N1 und der *ortho*-C-H-Gruppe. Dies hat zur Folge, daß der Bindungswinkel auf 124.1° aufgeweitet wird. Im Komplex **3** beträgt dieser Winkel 117.7° . Auch die Geometrie des Phenylrings wird durch den Einfluß des Metalls gestört. So wachsen die Bindungslängen C10-C15 und C15-C14 um ca. 3 pm auf 142 bzw. 141.1 pm an und der Winkel C10-C15-C14 verengt sich auf 115.3° . Im *trans*-Azobenzol betragen die Durchschnittswerte für die entsprechenden Bindungen 139.0 und 138.0 pm, und für den Bindungswinkel 119.6° . Derartige Veränderungen in der Geometrie des Phenylrings resultieren von Substituenten mit starkem +I-Effekt [25] und lassen auf eine starke Elektronendonatorwirkung des Metalls schließen.

Im Gegensatz zu *trans*-Azobenzol besteht innerhalb des (Phenylazo)phenylliganden keine vollständige koplanare Anordnung. Mit der Verdrillung entlang der Bindung C20-N1 wird die Möglichkeit zur Konjugation eingeschränkt und dies gilt als Ursache [22] der relativ langen exocyclischen C-N-Bindung (145 pm) im Vergleich zum kurzen C10-N2-Abstand (140 pm).

Der Vergleich mit der Struktur von CpNi(4,4'-dmpap) [26] läßt eine weitreichende Übereinstimmung erkennen. So unterscheiden sich die jeweiligen Bindungswinkel in den Metallacyclen um nicht mehr als 2°. Lediglich der Winkel am Nickel ist mit 84° um ca. 4° größer als am Eisen. In beiden Verbindungen liegt der Metallacyclus in nahezu der gleichen Ebene wie der metallierte Phenylring; so besitzt in **3** der entsprechende Interplanarwinkel einen Wert von 1.6°. Die Orientierung des Cp*-Ringes zu dem Metallacyclus wird, anders als im Ni-Komplex, durch den zusätzlich vorhandenen CO-Liganden beeinflußt, der durch seinen Raumbedarf eine orthogonale Stellung unmöglich macht und so zur Koordination des η^5 -gebundenen Liganden unter einem Winkel von 126° führt. Da der Cp*-Ring eine große Raumerfüllung

TABELLE 2. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) von **3**

Fe(1)–C(6)	176.8(7)	Fe(1)–N(1)	192.4(4)
Fe(1)–C(15)	196.5(6)	Fe(1)–C(1)	216.7(6)
C(6)–O(1)	112.6(9)	N(1)–N(2)	129.2(6)
N(1)–C(20)	145.0(7)	N(2)–C(10)	140.0(7)
C(15)–C(14)	141.1(8)	C(15)–C(10)	142.0(7)
C(14)–C(13)	138.5(8)	C(13)–C(12)	137.4(8)
C(12)–C(11)	137.7(9)	C(11)–C(10)	140.7(8)
C(25)–C(24)	138.0(9)	C(25)–C(20)	139.1(8)
C(24)–C(23)	135.7(11)	C(23)–C(22)	137.7(11)
C(22)–C(21)	139.0(10)	C(21)–C(20)	137.0(9)
C(1)–C(2)	141.6(9)	C(2)–C(3)	145.1(8)
C(3)–C(4)	142.5(8)	C(4)–C(5)	144.3(8)
C(1)–C(5)	143.3(9)	C(1)–C(31)	150.5(9)
C(6)–Fe(1)–N(1)	95.3(2)	C(6)–Fe(1)–C(15)	90.3(3)
N(1)–Fe(1)–C(15)	80.2(2)	N(1)–Fe(1)–C(1)	102.5(2)
N(1)–Fe(1)–C(2)	135.6(2)	N(1)–Fe(1)–C(3)	163.9(2)
N(1)–Fe(1)–C(4)	126.6(2)	N(1)–Fe(1)–C(5)	97.8(2)
C(15)–Fe(1)–C(1)	153.5(2)	C(15)–Fe(1)–C(2)	144.1(2)
C(15)–Fe(1)–C(3)	104.8(2)	C(15)–Fe(1)–C(4)	91.3(2)
C(15)–Fe(1)–C(5)	114.6(2)	C(1)–Fe(1)–C(2)	38.5(2)
C(1)–Fe(1)–C(3)	66.2(2)	C(1)–Fe(1)–C(4)	65.7(2)
C(1)–Fe(1)–C(5)	38.9(2)	Fe(1)–C(6)–O(1)	178.7(6)
Fe(1)–N(1)–N(2)	121.5(3)	Fe(1)–N(1)–C(20)	126.4(3)
Fe(1)–C(15)–C(10)	110.5(4)	Fe(1)–C(15)–C(14)	134.1(4)
N(2)–N(1)–C(20)	112.1(4)	N(1)–N(2)–C(10)	110.1(4)
N(2)–C(10)–C(15)	117.7(5)	N(2)–C(10)–C(11)	119.6(5)
C(15)–C(10)–C(11)	122.7(5)	C(12)–C(11)–C(10)	118.9(5)
C(13)–C(12)–C(11)	119.9(6)	C(14)–C(13)–C(12)	121.6(6)
C(15)–C(14)–C(13)	121.4(5)	C(14)–C(15)–C(10)	115.3(5)
N(1)–C(20)–C(25)	120.3(5)	N(1)–C(20)–C(21)	117.7(5)
C(25)–C(20)–C(21)	122.0(6)	C(22)–C(21)–C(20)	117.6(6)
C(23)–C(22)–C(21)	120.7(7)	C(24)–C(23)–C(22)	120.9(7)
C(25)–C(24)–C(23)	119.8(6)	C(24)–C(25)–C(20)	118.9(6)
C(2)–C(1)–C(5)	107.5(5)	C(1)–C(2)–C(3)	108.7(5)
C(2)–C(3)–C(4)	107.6(5)	C(3)–C(4)–C(5)	107.4(5)
C(1)–C(5)–C(4)	108.7(5)	C(2)–C(1)–C(31)	126.2(5)
C(2)–C(3)–C(33)	125.4(5)		
N(2)–N(1)– C(20)–C(25)	47.8		

TABELLE 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **3**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Fe(1)	2679(1)	5919(1)	2869(1)	32(1)
C(6)	3067(5)	7314(6)	2524(4)	47(2)
O(1)	3331(4)	8201(4)	2318(4)	83(2)
N(1)	1213(3)	6028(4)	2269(3)	32(1)
N(2)	964(3)	5742(4)	1375(3)	34(2)
C(15)	2884(5)	5332(5)	1572(4)	34(2)
C(14)	3788(5)	4928(5)	1129(4)	44(2)
C(13)	3683(5)	4523(5)	186(4)	48(2)
C(12)	2704(5)	4543(5)	–373(4)	46(2)
C(11)	1798(5)	4975(5)	2(4)	41(2)
C(10)	1889(4)	5352(5)	969(4)	33(2)
C(25)	–682(4)	5785(6)	2630(4)	44(2)
C(24)	–1555(5)	6170(6)	3085(5)	55(3)
C(23)	–1463(6)	7146(7)	3625(5)	63(3)
C(22)	–510(6)	7764(6)	3724(5)	65(3)
C(21)	380(5)	7409(6)	3265(4)	49(2)
C(20)	276(5)	6419(5)	2726(4)	36(2)
C(1)	2444(5)	5716(5)	4385(4)	42(2)
C(2)	3468(5)	6215(5)	4279(4)	40(2)
C(3)	4087(5)	5428(5)	3736(4)	40(2)
C(4)	3440(5)	4426(5)	3533(4)	35(2)
C(5)	2410(5)	4621(5)	3907(4)	40(2)
C(31)	1623(5)	6148(6)	5029(4)	62(3)
C(32)	3889(6)	7343(5)	4714(5)	64(3)
C(33)	5264(4)	5580(6)	3557(5)	57(3)
C(34)	3779(5)	3309(5)	3086(5)	50(2)
C(35)	1480(5)	3772(5)	3863(4)	54(3)

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

besitzt und die Abstände zum Phenylring zwischen C14 und C34 bzw. C33 mit 331 bzw. 375 pm gering sind, sollte die Orthometallierung eines sterisch anspruchsvollen Diazens deutlich erschwert sein. Dementsprechend wird aus der Umsetzung zwischen Cp*-Fe(CO)₂CH₃ und 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol kein analoger cyclometallierter Komplex erhalten. Der Abstand H14–H33 beträgt in der günstigsten Anordnung 151 pm und bietet für eine Methylgruppe keinen ausreichenden Platz. Dem entspricht, daß mit Metallkomplexen ohne Cp-Ligand 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol orthometalliert werden kann [27].

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

2.2. Reaktionen mit Diphenylacetylen

Wie von uns berichtet, läßt sich Azobenzol mit Diphenylacetylen in Gegenwart von CoCl(PPh₃)₃ zu 2,3-Diphenyl-*N*-Anilinoindol und 2,3-Diphenylindol umsetzen [28]. Da diese neuartige Indolsynthese vermutlich über einen orthometallierten Komplex mit nachfolgender Insertion des Alkins in die Kobalt-Kohlenstoffbindung erfolgt, haben wir die Reaktivität

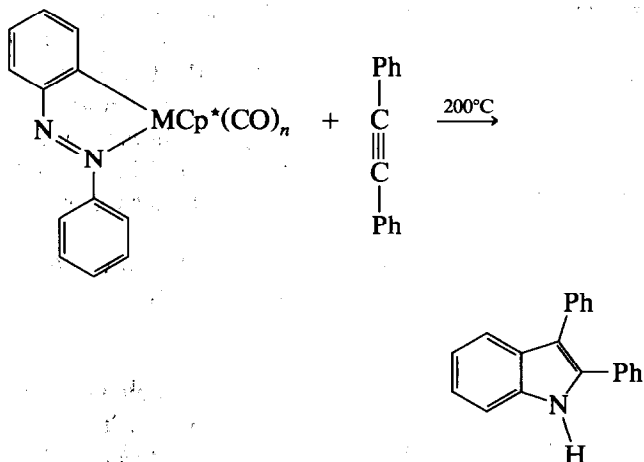
TABELLE 4. Kristallographische Daten von **3** und Angaben zur Strukturbestimmung^a

Formel	C ₂₃ H ₂₄ FeN ₂ O
Molmasse	400.31
Kristallgröße (mm ³)	0.4 × 0.2 × 0.2
a (pm)	1238.3(6)
b (pm)	1161.0(6)
c (pm)	1388.6(4)
β (°)	95.71(3)
Zellvolumen (pm ³)	1.986(4) × 10 ⁹
Dichte _{calc.} (g/cm ⁻³)	1.338
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Z	4
μ (cm ⁻¹)	7.71
Meßtemperatur (K)	293
Scan Technik	ω-scan
2 θ-Bereich (°)	3–54
Scan-Geschwindigkeit (° min ⁻¹)	3–30
Gemessene Reflexe	7816
Unabhängige Reflexe	4346
Beobachtete Reflexe [F _o > 4σ(F _o)]	2518
Zahl der Parameter	245
R	6.0
R _w (w = 1/σ ²)	4.8
keine Absorptionskorrektur	

^a Diffraktometer Siemens P 4, Strahlung Mo Kα λ = 71.073 pm; weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320408, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

der hier beschriebenen Diazenkomplexe gegenüber Diphenylacetylen untersucht.

Analog zu den bisher angewandten experimentellen Bedingungen [28] wurden die Verbindungen **1**, **3** und



M = Ru, Fe; n = 1
M = Mo; n = 2

Schema 3.

Cp*Mo(pap)(CO)₂ (**4**) zunächst in Schmelzreaktionen bei 200°C mit dem Alkin umgesetzt. Azobenzol und Diphenylacetylen allein ergeben unter diesen Verhältnissen kein Indolderivat. Der Nachweis der Indole erfolgte durch Massenspektroskopie und Dünnschichtchromatographie, die quantitative Bestimmung, auch von **1**, **3** und **4** durch HPLC-Messungen. 2,3-Diphenyl-N-Anilinoindol wurde nicht gebildet, aber 2,3-Diphenylindol, das Produkt einer reduktiven N–N Bindungsspaltung, entstand in unterschiedlichen Mengen. Die größte Ausbeute an 2,3-Diphenylindol (29%) wird aus der Reaktion des Eisenkomplexes **3** erhalten, wohingegen sich der homologe Rutheniumkomplex **1** als sehr reaktionsträge erweist, da er sich nur zu 2% in das Indol umsetzt und auch nach Ende der Reaktion noch zu über 40% vorhanden ist. Um festzustellen, ob durch die Zugabe eines Reduktionsmittels die Ausbeute an 2,3-Diphenylindol verbessert wird, wurde dem Reaktionsgemisch NaBH₄ zugesetzt. Nur im Fall des Molybdänkomplexes **4** fand eine Erhöhung, von 25% auf 36%, statt.

Zu vergleichbaren Resultaten gelangt man, wenn die Umsetzungen in Toluol unter Rückfluß durchgeführt werden. Nach einer Reaktionszeit von 96 h entstehen aus **1** nur Spuren von 2,3-Diphenylindol, aus **3** bzw. **4** dagegen 28% bzw. 58%. Eine katalytische Variante ist nicht möglich, da Diphenylacetylen und Azobenzol in Gegenwart von katalytischen Mengen von **4** 2,3-Diphenylindol nur in einer Ausbeute von 32% (bezogen auf **4**) liefern.

Da die Abspaltung eines Carbonylliganden vermutlich den ersten Schritt der Indolbildung darstellt, sollte auch eine photochemische Reaktionsführung möglich sein. Belichtet man in Acetonitril oder n-Hexan, so beobachtet man jedoch neben einer geringfügigen Indolbildung die bevorzugte Zersetzung der Edukte (Tabelle 5).

Aus dem Komplex **1** wird in Acetonitril bei Belichtung im kurzwelligen Bereich mit λ > 254 nm ein vollständiger Umsatz des Komplexes erzielt, wobei sich jedoch nur zu 6% 2,3-Diphenylindol bildet. Bestrahlt man mit Licht der Wellenlänge λ > 400 bzw. 530 nm, so findet teilweise Zersetzung von **1** statt, ohne daß sich 2,3-Diphenylindol bildet.

Im Unterschied hierzu zersetzt sich der Eisenkomplex **3** in Acetonitril unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlenen Lichts vollständig.

Ein zu **1** konträres Verhalten zeigt die Wellenlängenabhängigkeit im Falle des Molybdänkomplexes **4**. So führt hier die Belichtung bei λ > 530 nm zur Bildung des 2,3-Diphenylindols mit 14%-iger Ausbeute. Mit kürzerwelligem UV-Licht, (λ > 400 bzw. λ > 254 nm) geht die Indolbildung auf 4% bzw. 0% zurück.

Die Verwendung von n-Hexan an Stelle von Acetonitril bewirkt im Falle von **1** und **3** eine Erhöhung der Ausbeute an 2,3-Diphenylindol. Im Gegensatz dazu, bleibt bei **4** die Ausbeute etwa gleich ($\lambda > 254$, 400 nm) oder nimmt leicht ab ($\lambda > 530$ nm).

Der erstaunliche Befund, daß **1** beim Belichten mit $\lambda > 400$ nm weitgehend photostabil ist, während sich **3** zu 100% zersetzt, deutet daraufhin, daß im Falle des schwereren Homologen eine effiziente strahlungslose Desaktivierung über einen Triplett MC-Zustand stattfindet. Die unterschiedliche Wellenlängenabhängigkeit der Reaktion von **4** im Vergleich zu **1** und **3** läßt auf verschiedene Reaktionsmechanismen schließen. Im Falle von **1** und **3** sollte die CO Abspaltung einen entscheidenden Reaktionsschritt darstellen, da deren Effizienz bei Anregung mit kürzerwelligem Licht, wie von den meisten Carbonylkomplexen bekannt, zunimmt [29]. Die umgekehrte Wellenlängenabhängigkeit der Reaktion von **4** spricht dafür, daß ein anderer Reaktionsschritt hier produktbestimmend ist. Der Befund, daß unabhängig von der Wellenlänge der Komplex **4** zu 100% abgebaut wird, deutet daraufhin, daß die Zersetzungsreaktion und die Indolbildung nicht über einen gemeinsamen Primärschritt verlaufen.

In den thermischen Umsetzungen sollte der erste Reaktionsschritt aus der Substitution von CO durch Diphenylacetylen bestehen. Nachfolgende Insertion in die Metall-Arylbindung und reduktive Eliminierung von $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_n$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ bzw. Mo ; $n = 0, 1$), würde zunächst 2,3-Diphenyl-*N*-Anilinoindol ergeben. Dieses wird vermutlich von dem Komplexfragment reduktiv zu 2,3-Diphenylindol gespalten. In der von $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ induzierten Bildung beider Indole aus Azobenzol und Diphenylacetylen wurde nachgewiesen, daß 2,3-Diphenyl-*N*-Anilinoindol ein Zwischenprodukt ist [28].

Um festzustellen, ob auch Rutheniumkomplexes eine analoge Indolbildung aus den beiden Substraten induzieren, wurden diese in Gegenwart von $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ auf 200°C erhitzt.

Neben 2,3-Diphenylindol (33% Ausbeute) entsteht noch der orthometallierte Komplex $\text{CpRu}(\text{pap})\text{PPh}_3$ [15]. Dieser läßt sich durch einfaches Schmelzen von Azobenzol mit $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ bei 200°C in einer Ausbeute von 19% darstellen und ist ein Zwischenprodukt

TABELLE 5. Variation der Ausbeute an 2,3-Diphenylindol (%) und des Umsatzes (% in Klammern) für die Reaktionen von **1**, **3** und **4** mit Diphenylacetylen

Komplex	Schmelzreaktion ^a		In Toluol/Rückfluß ^c	
	NaHB ₄ ^b		<i>t</i> = 24 h	<i>t</i> = 96 h
1	2 (56)	3 (7)	–	Spur (1)
3	29 (100)	20 (100)	11 (30)	28 (85)
4	25 (100)	36 (100)	15 (75)	58 (100)

Komplex	Lösungsmittel	Belichtungsreaktion ^d		
		$\lambda > 254$ nm	$\lambda > 400$ nm	$\lambda > 530$ nm
1	Acetonitril	6 (100)	0 (8)	0 (0) ^e
1	Hexan	19 (92)	3 (5)	0 (0) ^e
3	Acetonitril	0 (100)	0 (100)	0 (100)
3	Hexan	Spur (57)	5 (45)	2 (37)
4	Acetonitril	0 (100)	4 (100)	14 (100)
4	Hexan	0 (100)	5 (100)	11 (100)

^a Komplex: 0.06 mmol; Diphenylacetylen: 0.6 mmol, 1.5 h, 200°C;

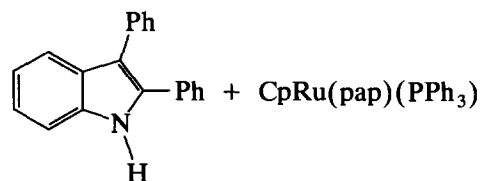
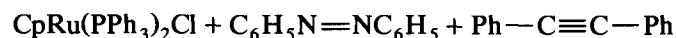
^b 0.37 mmol; ^c Komplex: 2.0 mmol/l; Diphenylacetylen: 20 mmol/l;

^d Komplex: 1.0 mmol/l; Diphenylacetylen: 10 mmol/l; ^e $\lambda > 455$ nm; Ausbeuten wurden mittels HPLC bestimmt.

der Indolbildung, da er beim Schmelzen mit Diphenylacetylen auf 200°C zu 2,3-Diphenylindol (11%) reagiert.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit Metallkomplexen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hexan, THF, Diethylether und Toluol wurden über Natrium destilliert und unter N₂ aufbewahrt. Dichlormethan wurde doppelt über P₂O₅ destilliert. Kieselgel 60 (Merck, 230–400 mesh) und Al₂O₃ (ICN, neutral, Akt. I) wurde im Hochvakuum entgast und unter N₂ gelagert. Um die Aktivität des Al₂O₃ auf Stufe V zu senken, wurde 15% entgastetes H₂O zugesetzt. Die Chromatographiesäulen hatten die Dimensionen *l* = 60 cm und *d* = 2 cm bzw. *l* = 100 cm und *d* = 2 cm. Präparative Belichtungen wurden in einer Tauchlampenapparatur aus Solidexglas (Durchlässigkeit $\lambda \geq 290$ nm) mit einer ZQ 150 W Hg-Hochdrucklampe (Fa. Heraeus) durchgeführt. Mechanistische Belichtungen wurden in Quarzglasküvetten (*d* = 1.0 cm) mit einer XBO 150 W/S



Schema 4.

Xenonkurzbogenlampe (Fa. Osram), Netzgerät LPS 200X, Starter LPS 201X und Lampengehäuse A 1010 S der Firma PTI (Photon Technology International) vorgenommen. Wahlweise wurden Filter (Fa. Schott, GG400, 455 nm bzw. OG 530 nm; $d = 3$ mm) vorgeschaltet.

Folgende Spektrometer wurden verwendet: NMR, Jeol FT-JNM-EX 270 und Jeol JNM-PXM 60; IR, Perkin-Elmer 983 und FT-IR 1600; UV-VIS, Shimadzu UV-3101 PC; MS, Varian MAT 212.

HPLC-Messungen: Knauer HPLC-Pump 64, präparativer Pumpenkopf, Probenschleife 20 μ l, Elutionsmittel Acetonitril/ H_2O (5:1, v/v), Detektor: Knauer UV/VIS Filterphotometer ($\lambda = 220$ nm), Trennsäule CHROM 250 \times 8 mm mit Spherisorb ODS 2 Packung (reversed phase), Shimadzu C-R3A Chromatopacintegrator. Quantitative Bestimmungen erfolgten jeweils über Eichkurven, die mit den reinen Substanzen erstellt wurden.

Diphenylacetylen und Azobenzol (Fa. Merck) wurden verwendet wie erhalten, 4,4'-Dimethylazobenzol gemäß Lit. 30 und 3,3',5,5'-Tetramethylazobenzol nach Lit. 31 hergestellt und jeweils durch Sublimation gereinigt. Die Synthese von $CpRu(PPh_3)_2Cl$ erfolgte nach Lit. 32. $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$ wurde aus $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (Fa. Jansen) durch Umsetzung mit $HCOOH_{konz}/HCl_{konz}$ (1:1, v/v) dargestellt [33] und aus 1,2-Dichlorethan umkristallisiert; Ausbeute: 91%.

$[Cp^*Ru(CO)_2]_2$ [34] wurde durch Erhitzen (24 h) von $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$ mit überschüssigem Cp^*Li in THF am Rückfluß, heißes Filtrieren, Überschichten mit *n*-Hexan und Abkühlung auf $-25^\circ C$ auskristallisiert. Nach Umkristallisation aus THF/*n*-Hexan erhält man das orangefarbene, feinkristalline Produkt in 67%-iger Ausbeute.

$Cp^*Ru(CO)_2CH_3$ kann nach einem der bekannten Verfahren [35a-c] durch Reduktion von $[Cp^*Ru(CO)_2]_2$ und nachfolgende Alkylierung synthetisiert werden. Die Umsetzung mit Kalium verläuft jedoch äußerst langsam und das erhaltene $K[Cp^*Ru(CO)_2]$ ist überaus empfindlich, so daß schon geringe Sauerstoffspuren die Ausbeute deutlich herabsetzen. Weiterhin muß in THF die Alkylierung bei $-78^\circ C$ erfolgen, da sonst die Umsetzung unkontrolliert verläuft und kein Alkykomplex erhalten wird. $Cp^*Ru(CO)_2CH_3$ wurde auf diese Weise in 20%-iger Ausbeute erhalten.

$[Ru(pap)(CO)_2Cl]_2$ [15] wurde aus $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$ und Azobenzol durch Erhitzen in Toluol gewonnen. Nach 16 h Rückflußdauer wird das Lösungsmittel abgezogen und anschließend überschüssiges Azobenzol im Hochvakuum absublimiert. Das Produkt wird nach Chromatographie über SiO_2 durch Elution mit *n*-Hexan/Diethylether (1:1, v/v) in 60%-iger Ausbeute erhalten.

Zur Kristallisation von $Cp^*Fe(pap)/(CO)$ wurde eine gesättigte etherische Lösung mit *n*-Hexan überschichtet und schrittweise auf $-78^\circ C$ abgekühlt.

3.1. Synthese von $Cp^*Ru(pap)(CO)$ (1)

3.1.1. Aus $[Cp^*Ru(CO)_2]_2$

$[Cp^*Ru(CO)_2]_2$ (270 mg, 0.46 mmol) wird in Gegenwart von Azobenzol (350 mg, 1.9 mmol) in 75 ml Toluol belichtet, wobei der Verlauf der Umsetzung durch IR-Spektroskopie kontrolliert wird. Nach 6h ist das Edukt vollständig umgesetzt. Die Belichtung wird abgebrochen und das Lösungsmittel abdestilliert. Chromatographische Trennung über Al_2O_3 (Akt. V) ergibt mit *n*-Hexan zunächst unumgesetztes Azobenzol, anschließend mit Hexan/Diethylether (40:1, v/v) das braune Produkt 1. Neben diesem wird noch eine rote Verbindung erhalten, die noch nicht charakterisiert wurde. Analysenreines 1 erhält man durch eine weitere Chromatographie über Kieselgel und nachfolgende Sublimation im Hochvakuum bei $120^\circ C$; 37 mg (0.08 mmol), 9%.

3.1.2. Aus $Cp^*Ru(CO)_2CH_3$

Belichtung von 100 mg (0.33 mmol) $Cp^*Ru(CO)_2CH_3$ und 180 mg (0.99 mmol) Azobenzol in 75 ml Hexan ergibt unter Gasentwicklung eine dunkelbraune Lösung. Der Verlauf der Umsetzung wird ebenfalls IR-spektroskopisch verfolgt. In *n*-Hexan besitzt der Eduktkomplex Banden bei 2004 und 1945 cm^{-1} , das Produkt eine, nahezu deckungsgleiche Schwingungsbande bei 1944 cm^{-1} , so daß die Intensität dieser Bande zunächst erhalten bleibt. Nach 4 h verliert jedoch auch diese Produktbande an Intensität. Die Reaktion wird abgebrochen und das Gemisch säulenchromatographisch über Kieselgel aufgetrennt. Durch Elution mit *n*-Hexan/Diethylether (9:1, v/v) wird zunächst überschüssiges Azobenzol abgetrennt und danach das braune Produkt. Eine weitere Reinigung erfolgt wiederum durch Sublimation; 30.5 mg (0.07 mmol), 21%.

Schmp. $172^\circ C$. IR (KBr): 1920 (CO), 1571 (C=C), 1481 (N=N) cm^{-1} . UV (*n*-Hexan), λ_{max} (lg ϵ): 502 (3.230), 416 (3.633), 316 (4.107) nm. MS (70 eV) [m/z]: 446(41) [M^+], 418%(100) [$M^+ - CO$], 328(55) [$C_{16}H_{20}RuN^+$] Gef. C, 61.90; H, 5.30; N, 6.10. $C_{23}H_{24}RuN_2O$ (445.53) Ber. C, 62.01; H, 5.43; N, 6.29%.

3.2. Synthese von $Cp^*Ru(4,4'-dmpap)(CO)$ (2)

Die Synthese von $(4,4'-dmpap)Cp^*Ru(CO)$ erfolgt analog zu 1 durch Belichtung von $[Cp^*Ru(CO)_2]_2$ (141 mg, 0.24 mmol) in Gegenwart von 4,4'-Dimethylazobenzol (200 mg, 0.96 mmol). Nach Sublimation (HV,

120°C) erhält man das Produkt als dunkelbraunen Feststoff; 20 mg (0.04 mmol) 9%.

Schmp. 170°C. IR (KBr): 1923 (CO), 1576 (C=C), 1497 (N=N) cm^{-1} . UV (*n*-Hexan), λ_{max} (lg ϵ): 497 (3.225), 415 (3.571), 339 (4.016) nm. MS (70 eV) [m/z]: 474(40) [M^+], 446(100) [$M^+ - \text{CO}$], 341(10) [$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{RuN}^+$]. Gef. C, 63.00; H, 5.87; N, 5.11. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{RuN}_2\text{O}$ (473.58) Ber. C, 63.40; H, 5.96; N, 5.91%.

3.3. Reaktionen von 1, 3 und 4 mit Diphenylacetylen

3.3.1. In Lösung

Jeweils 0.06 mmol des Komplexes werden mit Diphenylacetylen (110 mg, 0.6 mmol) in 30 ml Toluol über 24 h bzw. 96 h zum Rückfluß erhitzt. Von unlöslichen Bestandteilen wird abfiltriert, anschließend das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand als Maßlösung in Acetonitril aufgenommen. Durch HPLC-Messungen werden die Konzentrationen an 2,3-Diphenylindol und Eduktkomplex bestimmt. Im Experiment zur Feststellung der katalytischen Aktivität von 4 wurden 0.06 mmol dieses Komplexes in Gegenwart von Diphenylacetylen (110 mg, 0.6 mmol) und Azobenzol (110 mg, 0.6 mmol) unter den oben genannten Bedingungen umgesetzt.

3.3.2. In der Schmelze

Jeweils 0.06 mmol des Komplexes werden mit Diphenylacetylen (110 mg, 0.6 mmol) im Vakuum in eine Glasampulle eingeschmolzen und anschließend auf 200°C erhitzt. Nach 1.5 h bei dieser Temperatur, läßt man im Ofen erkalten. Der Schmelzmuchen wird in CH_2Cl_2 suspendiert, auf SiO_2 adsorbiert und getrocknet. Durch anschließende Soxhletextraktion dieses Adsorbats mit *n*-Hexan (Elutionsdauer 48 h) erhält man einen hellgelben Extrakt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Acetonitril als Maßlösung aufgenommen und 2,3-Diphenylindol und Eduktkomplex quantitativ durch HPLC-Messungen bestimmt.

3.3.3. Unter Belichtung

Die Reaktionslösung (Eduktkomplex: 1×10^{-3} M, Diphenylacetylen: 1×10^{-2} M) wird in einer Quarzküvette für eine Stunde mit einer Xenonkurzbogenlampe belichtet. Zur Probenvorbereitung für die HPLC-Bestimmung von 2,3-Diphenylindol und nicht umgesetztem Komplex wurde die Reaktionslösung durch ein Mikroporfilter (CHROMAFIL, 0.2 μm , Macherey Nagel) filtriert.

3.4. Umsetzung von $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ mit Azobenzol und Diphenylacetylen

$\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ (200 mg, 0.28 mmol) wird mit Azobenzol (125 mg, 0.7 mmol) und Diphenylacetylen

(125 mg, 0.7 mmol) im Vakuum in eine Glasampulle eingeschmolzen und anschließend auf 200°C erhitzt. Nach 1.5 h läßt man im Ofen erkalten. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 3.3.2 beschrieben. In Bezug auf die eingesetzte Menge an $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ erhält man 33% 2,3-Diphenylindol (lt. HPLC). Durch Säulenchromatographie über SiO_2 und Elution mit *n*-Hexan/Diethylether (10:1, v/v) wird anschließend aus dem Rückstand und dem Extrakt der Soxhletextraktion der Komplex $\text{CpRu}(\text{pap})\text{PPh}_3$ [15] gewonnen; 24 mg (0.04 mmol), 14%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) 4.77 (s, 5H, C_5H_5); 6.7–8.3 (m, 24H, pap/ PPh_3) ppm. MS (FD): m/z 609 [M^+].

3.5. Synthese von $\text{CpRu}(\text{pap})\text{PPh}_3$

$\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ (715 mg, 0.98 mmol) wird mit Azobenzol (358 mg, 1.96 mmol) in einer Ampulle bei 200°C verschmolzen und 1.5 h bei dieser Temperatur belassen, anschließend in CH_2Cl_2 aufgenommen und auf Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographische Isolierung ergibt $\text{CpRu}(\text{pap})\text{PPh}_3$ [vgl. 15]; 112 mg (0.18 mmol), 19%.

3.6. Umsetzung von $\text{CpRu}(\text{pap})\text{PPh}_3$ mit Diphenylacetylen

$\text{CpRu}(\text{pap})\text{PPh}_3$ (55 mg 0.09 mmol) wird zusammen mit Diphenylacetylen (64 mg, 0.36 mmol) in einer abgeschmolzenen Ampulle 1.5 h bei 200°C erhitzt. Aufarbeitung und Extraktion erfolgen wie beschrieben. Die HPLC-Bestimmung ergibt eine Ausbeute von 11% 2,3-Diphenylindol.

Dank

Der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung, Herrn Prof. Dr. D. Sellmann für Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse sowie Herrn Dr. M. Moll für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

Literatur

- 1 H. Kisch, P. Holzmeier und F. Knoch, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1083.
- 2 (a) A. D. Ryabov, *Synthesis*, (1985) 233; (b) M. I. Bruce, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 75; (c) J. Dehand und M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, 18 (1976) 327; (d) M. Pfeffer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 109 (1990) 567.
- 3 J. M. Thompson und R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 2667.
- 4 R. A. Holton, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 355.
- 5 P. W. Clark, H. J. Dyke, S. F. Dyke und G. Ferry, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 399.
- 6 P. Røling, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) 39.
- 7 F. Maassarani, M. Pfeffer und G. Le Borgne, *Organometallics*, 6 (1987) 2029; 6 (1987) 2043; 9 (1990) 3003.
- 8 M. I. Bruce, B. L. Goodall und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1651.

- 9 L. S. Liebeskind, J. R. Gasdaska, J. S. McCallum und S. J. Tremont, *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 669.
- 10 H. Takahashi und J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.*, **10** (1967) 511.
- 11 G. Wu, A. L. Rheingold und R. F. Heck, *Organometallics*, **5** (1986) 1922.
- 12 D. R. Fahey, *J. Organomet. Chem.*, **27** (1971) 283.
- 13 A. K. Mahapatra, D. Bandyopadhyay, P. Bandyopadhyay und A. Chakravorty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 999.
- 14 S.-I. Murahashi, Y. Tamba, M. Yamamura und N. Yoshimura, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 4099.
- 15 M. I. Bruce, R. C. F. Gardner und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 81; M. I. Bruce, M. Z. Iqbal und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2820.
- 16 H. Kisch und D. Garn, *J. Organomet. Chem.*, **409** (1991) 347.
- 17 M. I. Bruce, M. Z. Iqbal und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 1325.
- 18 G. K. Anderson, R. J. Cross, S. Fallis und M. Rocamora, *Organometallics*, **6** (1987) 1440.
- 19 P. J. Steel und G. B. Caygill, *J. Organomet. Chem.*, **327** (1987) 101.
- 20 E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon und T. Clerc, *Tabellen zur Strukturklärung org. Verbindungen*, Springer, Berlin, 2 Aufl., 1981, S. H260 und C125.
- 21 J. F. Van Baar, K. Vrieze und D. J. Stufkens, *J. Organomet. Chem.*, **81** (1974) 247.
- 22 T. Janecki, J. A. D. Jeffreys, P. L. Pauson, A. Pietrzykowski und K. J. McCullough, *Organometallics*, **6** (1987) 1553.
- 23 (a) G. K. Anderson, R. J. Cross, K. W. Muir und L. Manojlovic-Muir, *J. Organomet. Chem.*, **362** (1989) 225; (b) J. L. Brianso, X. Solans und J. Vicente, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 169; (c) M. A. K. Ahmed, A. E. McCarthy, W. R. McWhinnie und F. J. Berry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 771.
- 24 R. Allman, in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, Wiley, London, 1975, S. 44.
- 25 P. Rademacher, in M. Klessinger (Ed.), *Strukturen organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim, 1986, S. 63.
- 26 V. A. Semion, I. V. Barinov, Y. A. Ustynyuk und Y. T. Struchkov, *J. Struct. Chem.*, **15** (1972) 512.
- 27 R. Jones, T. G. Purcell, D. J. Williams und J. D. Woollines, *Polyhedron*, **7** (1988) 647.
- 28 H. Gstach und H. Kisch, *Z. Naturforsch. B*, **38** (1983) 251.
- 29 W. Strohmeier und D. von Hobe, *Chem. Ber.*, **94** (1961) 2031; *Z. Phys. Chem.*, **34** (1962) 393.
- 30 K. H. Schündehütte, in E. Müller (Hrsg.), *Houben-Wehl: Methoden der organischen Chemie*, Band X/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, S. 321.
- 31 O. H. Wheeler und D. Gonzales, *Tetrahedron*, **20** (1964) 189.
- 32 M. I. Bruce, C. Hameister, A. G. Swinger und R. C. Wallis, *Inorg. Syn.*, **21** (1982) 79.
- 33 R. Colton und R. H. Farthing, *Aust. J. Chem.*, **24** (1971) 903.
- 34 R. B. King, M. Z. Iqbal und A. D. King, *J. Organomet. Chem.*, **171** (1979) 53.
- 35 (a) A. Stasunik, D. R. Wilson und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, **270** (1984) C18; (b) C. Roger, M.-J. Tudoret, V. Guerschais und C. Lapinte, *J. Organomet. Chem.*, **365** (1989) 347; (c) V. Guerschais, C. Lapinte, J.-Y. Thepot und L. Toupet, *Organometallics*, **7** (1988) 604.