

JOM 23494

Reaktionen der Aren(carbonyl)ruthenium-Komplexe [C₆Me₆Ru(CO)Cl₂] und [(Mes)Ru(CO)Cl₂] mit Alkyl- und Allyl-Grignardreagenzien. Die Kristall- und Molekülstruktur von {[η⁵-C₆Me₆(CH₂CH=CH₂)]Ru(*exo*-η³-C₃H₅)(CO)}

Helmut Werner, Georg Brauers und Oliver Nürnberg

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Dezember 1992)

Abstract

The reaction of [C₆Me₆Ru(CO)Cl₂] (**1**) with RCH₂CH₂MgI (R = H, CH₃, C₂H₅) gives a mixture of products from which the olefinruthenium(0) complexes [C₆Me₆Ru(CO)(CH₂=CHR)] (**4**, **8**, **10**), the mono- and dialkylruthenium(II) compounds [C₆Me₆Ru(CO)(C₂H₅)I] (**7**) and [C₆Me₆Ru(CO)(CH₂CH₂R)₂] (**5**, **9**, **11**), and the diiodo derivative [C₆Me₆Ru(CO)I₂] (**6**) have been isolated. Treatment of [(Mes)Ru(CO)Cl₂] (**2**) with C₂H₅MgI and *n*-C₃H₇MgI gives besides [(Mes)Ru(CO)I₂] (**13**) the alkyl(iodo)ruthenium(II) compounds [(Mes)Ru(CO)(C₂H₅)I] (**12**) and [(Mes)Ru(CO)(*n*-C₃H₇)I] (**14**). In contrast, the reaction of **2** with C₂H₅MgBr yields the new ethene complex [(Mes)Ru(CO)(C₂H₄)] (**15**) after chromatography on Al₂O₃. Compound **1** reacts with C₃H₅MgBr to give two isomers of composition {[η⁵-C₆Me₆(CH₂CH=CH₂)]Ru(η³-C₃H₅)(CO)} in which the π-allyl ligand is coordinated either in the *endo* (**16a**) or *exo* (**16b**) position. Upon prolonged stirring of a benzene solution of **16a/16b** (3/1) at room temperature, **16b** is formed quantitatively. The crystal structure of **16b** has been determined (monoclinic space group *P*2₁/*n* (No. 14) with *a* = 11.717(3), *b* = 12.783(2), *c* = 11.962(3) Å, β = 98.27(1)°, *V* = 1773.0 Å³ and *Z* = 4).

Zusammenfassung

Die Reaktion von [C₆Me₆Ru(CO)Cl₂] (**1**) mit RCH₂CH₂MgI (R = H, CH₃, C₂H₅) führt zu einem Produktgemisch, aus dem die Olefinruthenium(0)-Komplexe [C₆Me₆Ru(CO)(CH₂=CHR)] (**4**, **8**, **10**), die Mono- und Dialkylruthenium(II)-Verbindungen [C₆Me₆Ru(CO)(C₂H₅)I] (**7**) und [C₆Me₆Ru(CO)(CH₂CH₂R)₂] (**5**, **9**, **11**) sowie das Diiodo-Derivat [C₆Me₆Ru(CO)I₂] (**6**) isoliert werden. Bei der Einwirkung von C₂H₅MgI und *n*-C₃H₇MgI auf [(Mes)Ru(CO)Cl₂] (**2**) erhält man neben [(Mes)Ru(CO)I₂] (**13**) die Alkyl(iodo)ruthenium(II)-Verbindungen [(Mes)Ru(CO)(C₂H₅)I] (**12**) und [(Mes)Ru(CO)(*n*-C₃H₇)I] (**14**). Im Gegensatz dazu liefert die Umsetzung von **2** mit C₂H₅MgBr nach Chromatographie an Al₂O₃ den Ethen-Komplex [(Mes)Ru(CO)(C₂H₄)] (**15**). Die Verbindung **1** reagiert mit C₃H₅MgBr zu zwei Isomeren der Zusammensetzung {[η⁵-C₆Me₆(CH₂CH=CH₂)]Ru(η³-C₃H₅)(CO)}, in denen der π-Allyl-Ligand einmal in *endo*-Stellung (**16a**) und einmal in *exo*-Stellung (**16b**) koordiniert ist. Nach längerem Rühren einer Benzollösung von **16a/16b** (3/1) bei Raumtemperatur entsteht quantitativ **16b**. Die Kristallstruktur von **16b** wurde bestimmt (monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 14), *a* = 11.717(3), *b* = 12.783(2), *c* = 11.962(3) Å, β = 98.27(1)°, *V* = 1773.0 Å³ und *Z* = 4).

1. Einleitung

Kürzlich haben wir über eine neue, recht einfach durchzuführende Synthese von Carbonyl(olefin)osmi-

um(0)-Komplexen der Zusammensetzung [(Mes)Os(CO)(CH₂=CHR)] berichtet [1]. Wir interessieren uns für diese Verbindungen, weil wir durch Studien in Matrix [2,3] und in Lösung [4,5] zeigen konnten, dass bei Bestrahlung von [C₆H₆Os(CO)(CH₂=CHR)] und [(Mes)Os(CO)(CH₂=CHR)] durch intramolekulare C–H-Aktivierung die isomere Carbonyl(hydrido)vinyl-

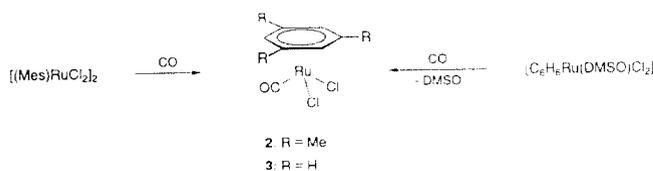
Correspondence to: Prof. Dr. H. Werner.

Verbindungen [(Aren)OsH(CH=CHR)(CO)] (Aren = C₆H₆, 1,3,5-C₆H₃Me₃) entstehen. Diese Verbindungen sind ebenso wie die entsprechenden Phosphan-Derivate [C₆H₆OsH(CH=CHR)(PⁱPr₃)] [6] erstaunlich inert und konnten bisher noch nicht für Folgereaktionen (z.B. Insertion von CO oder HC≡CR in die Os–C- bzw. Os–H-Bindung) nutzbar gemacht werden.

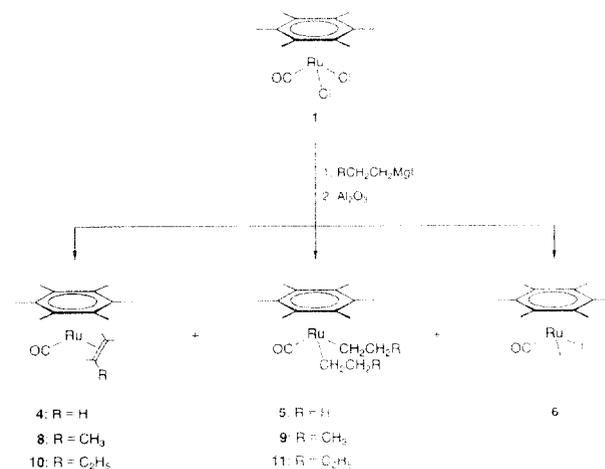
Die ersten Vertreter von Carbonyl(olefin)ruthenium(0)-Komplexen des Typs [(Aren)Ru(CO)(CH₂=CHR)] (Aren = C₆Me₆; R=H, Me) hatten wir durch Reduktion von [C₆Me₆Ru(CO)Cl₂] mit NaC₁₀H₈ unter einer Ethen- bzw. Propen-Atmosphäre hergestellt [7]. Die Ausbeute war allerdings unbefriedigend und betrug lediglich 25–35%. Die jetzt vorgestellte Methode basiert auf der Beobachtung, dass bei der Umsetzung von [(Mes)Os(CO)Cl₂] mit C₆H₁₁MgCl nicht nur das erwartete Produkt [(Mes)Os(CO)(C₆H₁₁)₂] sondern auch [(Mes)Os(CO)(C₆H₁₀)] entsteht [8]. Die naheliegende Vermutung, dass die Bildung des Cyclohexen-Komplexes über die Zwischenstufe [(Mes)Os(CO)(C₆H₁₁)Cl] verläuft, liess sich durch die Ergebnisse der eingangs zitierten Publikation [1] stützen. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass für Ruthenium als Zentralatom ebenfalls eine zweistufige Synthese von [(Aren)Ru(CO)(CH₂=CHR)] möglich ist, wobei nicht nur Mesitylen (Mes), sondern auch C₆Me₆ als Aren-Ligand verwendet werden kann.

2. Reaktionen der Verbindungen [(Aren)Ru(CO)Cl₂] mit Alkyl-Grignardreagenzien

Von Aren(carbonyl)dichlororuthenium-Komplexen waren bisher [C₆Me₆Ru(CO)Cl₂] (**1**) und [(*p*-CH₃-C₆H₄-*i*-C₃H₇)Ru(CO)Cl₂] bekannt; sie wurden aus den entsprechenden Vorstufen [(Aren)RuCl₂]_{*n*} und CO hergestellt [9]. Während auf analoge Weise, in CH₂Cl₂ als Solvens, auch [(Mes)Ru(CO)Cl₂] (**2**) erhältlich ist (siehe Schema 1), muss für die Synthese von [C₆H₆Ru(CO)Cl₂] (**3**) ein etwas anderer Weg beschritten werden. Nach einer Vorschrift von Bennett und Smith [10] wird zuerst die polymere Ausgangsverbindung [C₆H₆RuCl₂]_{*n*} in den monomeren DMSO-Komplex [C₆H₆Ru(DMSO)Cl₂] überführt und dieser in CH₂Cl₂ oder Nitromethan mit CO umgesetzt. Die Ausbeute an **3** beträgt dann 70%. Beide Verbindun-



Schema 1.



Schema 2.

gen, **2** und **3**, sind rote, luftstabile Feststoffe, die in den meisten organischen Lösungsmitteln mässig oder schlecht löslich sind. Die abnehmende Elektronendichte am Zentralatom in der Reihenfolge **1** > **2** > **3** wird durch die Zunahme der CO-Valenzschwingung gemäss 1999 (**1**) < 2014 (**2**) < 2044 (**3**) cm⁻¹ bestätigt.

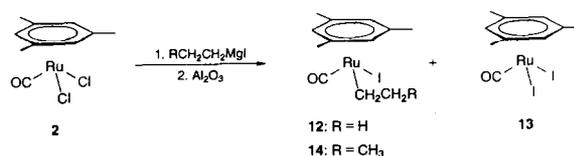
Die Reaktionen von **1** und **2** mit Grignardreagenzien liefern mehrere Produkte. Nach Zugabe einer etherischen Lösung von RCH₂CH₂MgI (R=H, CH₃, C₂H₅) zu einer auf –78°C gekühlten Suspension von **1** in Ether und langsamem Erwärmen auf ca. –10°C entsteht eine gelbrote Lösung, aus der man nach chromatographischer Trennung jeweils 3 Verbindungen, und zwar einen Olefin-Komplex (**4**, **8**, **10**), einen Dialkyl-Komplex (**5**, **9**, **11**) und das Diiodo-Derivat **6**, isoliert (siehe Schema 2). Der Buten(carbonyl)ruthenium(0)-Komplex **10** bildet wie die schon früher beschriebenen Verbindungen **4** und **8** [7] hellgelbe, nur mässig luftempfindliche Kristalle, die in organischen Solvenzien gut löslich sind und sich oberhalb 108°C zersetzen. In den NMR-Spektren von **10** beobachtet man stets nur einen einfachen Signalsatz, so dass im Gegensatz zu [(Mes)Os(CO)(CH₂=CHC₂H₅)] [1] nur ein Isomer vorliegt. Aufgrund der Regel von Cramer [11], nach der die Signale der inneren Protonen eines Olefinliganden stets bei höherem Feld als die Signale der äusseren Protonen erscheinen, nehmen wir an, dass der Buten-Komplex **10** in der in Schema 2 gezeigten *exo*-Form vorliegt.

Die Dialkylruthenium-Verbindungen **5**, **9** und **11**, die nur in geringen Mengen anfallen, sind hellgelbe Feststoffe, die ebenfalls nur wenig luftempfindlich und unter Argon über mehrere Tage haltbar sind. Eine β-H-Eliminierung unter Bildung hydridischer Species findet nicht statt. Die IR-Spektren von **5**, **9** und **11** zeigen je eine intensive Bande bei 1890–1930 cm⁻¹,

deren Lage mit derjenigen der analogen Osmiumkomplexe [1] weitgehend übereinstimmt. Das bei allen Umsetzungen mitentstehende Diiodo-Derivat **6** besitzt ähnliche Eigenschaften (Löslichkeit, hohe thermische Stabilität) wie die Diiodoosmium-Verbindung [(Mes)Os(CO)I₂], die man nahezu quantitativ durch Metathesereaktion aus [(Mes)Os(CO)Cl₂] und NaI erhält [12]. Die Reaktion von **1** mit *i*-C₃H₇MgI führt ausschliesslich zu **6**.

Zur Beantwortung der Frage, ob bei der Bildung der Olefin-Komplexe **4**, **8** und **10** die Alkyl(iodo)-Verbindungen [C₆Me₆Ru(CO)(CH₂CH₂R)I] als Zwischenstufen auftreten und dann unter Abspaltung von HI zu [C₆Me₆Ru(CO)(CH₂=CHR)] reagieren, haben wir die Umsetzung von **1** mit C₂H₅MgI genauer untersucht. Arbeitet man das primär entstehende Reaktionsgemisch nicht durch Chromatographie an Al₂O₃, sondern an wasserfreiem SiO₂ auf, so kann man tatsächlich den Ethyl(iodo)-Komplex **7** als orangegelben Feststoff in 30% Ausbeute isolieren. Daneben erhält man (siehe Schema 3) in geringen Anteilen auch die Diethyl-Verbindung **5** und das Diiodo-Derivat **6**, nicht jedoch den Ethen-Komplex **4**. Bei Zugabe eines weiteren Äquivalents C₂H₅MgI zu einer Lösung von **7** in Ether bildet sich ebenfalls nicht **4**. Wir nehmen daher an, dass die Eliminierung von HI aus **7** nicht durch die Einwirkung von überschüssigem Grignardreagenz, sondern durch Al₂O₃ (wasserhaltig) bewirkt wird, wobei der Primärschritt wahrscheinlich in der Spaltung der Ru–I-Bindung besteht. Ein Kontrollversuch hat die Umwandlung von **7** in **4** durch Behandlung mit Al₂O₃ bestätigt.

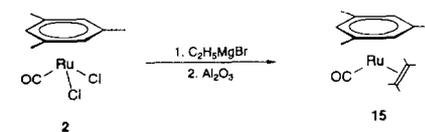
Bei den Reaktionen von **2** mit C₂H₅MgI und *n*-C₃H₇MgI entsteht erstaunlicherweise weder ein Olefin- noch ein Dialkylruthenium-Komplex. Stattdessen isoliert man (neben dem Diiodo-Derivat **13**) in vergleichbarer Ausbeute wie bei der Umsetzung von **1** mit C₂H₅MgI die entsprechende Alkyl(iodo)-Verbindung **12** bzw. **14** (siehe Schema 4). Bei beiden Produk-



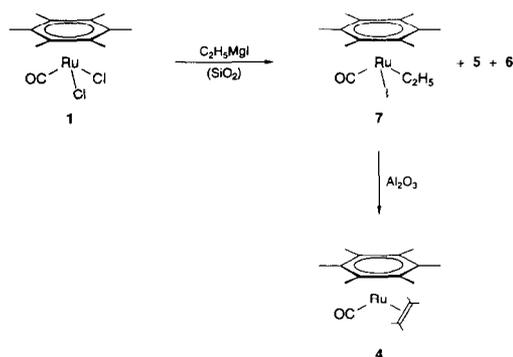
Schema 4.

ten handelt es sich um orangegelbe, luftempfindliche Feststoffe, die sich gut in Benzol, Aceton und CH₂Cl₂, jedoch schlecht in Hexan lösen. Im Gegensatz zu [C₆Me₆Ru(CO)(C₂H₅)I] (**7**) spalten die Mesitylen-Komplexe **12** und **14** bei Einwirkung von Aluminiumoxid kein HI ab und können somit chromatographisch an Al₂O₃ aufgearbeitet werden. Eine Umwandlung von **12** in die Ethen-Verbindung [(Mes)Ru(CO)(C₂H₄)] gelingt auch nicht durch Reaktion mit AgBF₄ in Aceton. Der analoge Osmiumkomplex [(Mes)Os(CO)(C₂H₅)I] reagiert mit AgBF₄ zu dem Kation [(Mes)OsH(CO)(C₂H₄)]⁺, aus dem durch Deprotonierung mit Al₂O₃ die Neutralverbindung [(Mes)Os(CO)(C₂H₄)] entsteht [1]. Bei der Umsetzung des Benzol(carbonyl)dichloro-Komplexes **3** (siehe Schema 1) erhält man weder [C₆H₆Ru(CO)(C₂H₄)] noch eine Ethylruthenium-Verbindung; selbst bei 0°C findet Zersetzung, wahrscheinlich unter Spaltung der Ring–Metall-Bindung, statt.

Die Synthese des aus **12** nicht erhältlichen Ethen-Komplexes **15** erfolgt durch Reaktion von **2** mit C₂H₅MgBr und anschließender Behandlung mit Al₂O₃ (siehe Schema 5). Wir hatten schon bei den Untersuchungen zum Verhalten von [(Mes)Os(CO)Cl₂] gegenüber RMgX gefunden [1], dass das Halogen des Grignardreagenzes einen Einfluss auf die Produktbildung hat. Die im Vergleich zur Ru–I- schwächere Ru–Br-Bindung fördert offensichtlich die HX-Eliminierung, so dass nach Passieren der Lösung des aus **2** und C₂H₅MgBr erhaltenen Primärprodukts über eine Al₂O₃-Säule der Komplex **15** isoliert wird. **15** ist ebenso wie **4** ein hellgelber Feststoff, der in den meisten organischen Solvenzien gut löslich ist und sich ab 118°C zersetzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für die inneren und äusseren Protonen des Ethenliganden, so dass vermutlich eine starre Koordination (mit stark eingeschränkter Rotation um die Ru–C₂H₄-Bindungsachse) vorliegt.



Schema 5.



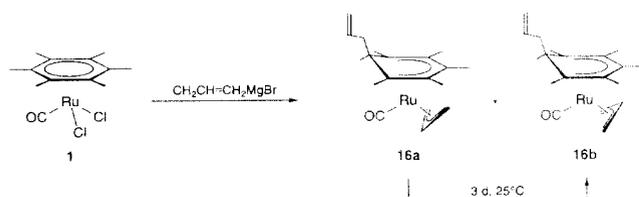
Schema 3.

3. Synthese und Molekülstruktur von $\{[\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6\text{-}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})\}$

Die Reaktion von **1** mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$, bei der als Produkt entweder die σ -Allyl-Verbindung $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]$ oder der kationische Komplex $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})]^+$ (mit Cl^- als Gegenion) erwartet worden war, führt zu einem Gemisch der Isomere **16a** und **16b** im Verhältnis 3/1 (siehe Schema 6). Es handelt sich hierbei um zwei π -Allyl(cyclohexadienyl)ruthenium(II)-Komplexe, bei denen der π -Allyl-Ligand einmal mit der Spitze nach innen (*endo*) und einmal mit der Spitze nach aussen (*exo*) koordiniert ist. Die Bildung solcher *exo/endo*-Isomerenmische ist im allgemeinen kinetisch kontrolliert [13,14], während über die relative (thermodynamische) Stabilität sterische Einflüsse entscheiden. So ist z.B. in der Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})]$ das *exo*-Isomer thermodynamisch bevorzugt [15], während sich in dem Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RcH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})]$ das *endo*-Isomer als stabiler erweist [16].

Versuche zur Trennung der Isomere **16a** und **16b** durch fraktionierende Kristallisation oder durch Säulenchromatographie scheiterten. Dagegen gelang es, durch dreitägiges Rühren einer Benzollösung von **16a/16b** das *endo*-Isomer vollständig in das *exo*-Isomer überzuführen und damit **16b** in reiner Form zu isolieren. Auf diese Weise wurde auch eine genaue Zuordnung der IR- und NMR-Daten von **16a** und **16b** möglich.

Die ^1H -NMR-Spektren der beiden Isomere zeigen im Bereich von δ 1.3–1.9 (**16a**) bzw. 1.4–1.7 (**16b**) jeweils 4 Signale mit den relativen Intensitäten 2/1/1/2, die den Methylprotonen des Hexamethylcyclohexadienyl-Liganden zuzuordnen sind. Für die quartären Kohlenstoffatome des Sechsrings beobachtet man im jeweiligen ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls 4 Signale, deren chemische Verschiebungen derjenigen der Signale für die Cyclohexadienyl-C-Atome des Eisenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6\text{Et})\text{Fe}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ ähnlich sind [17]. Ein charakteristischer Unterschied in den ^1H -NMR-Spektren der *endo*- und *exo*-Isomeren besteht darin, dass im Fall von **16a** die Signale der *syn*- und *anti*-Protonen der CH_2 -Gruppen des π -Allyl-Liganden



Schema 6.

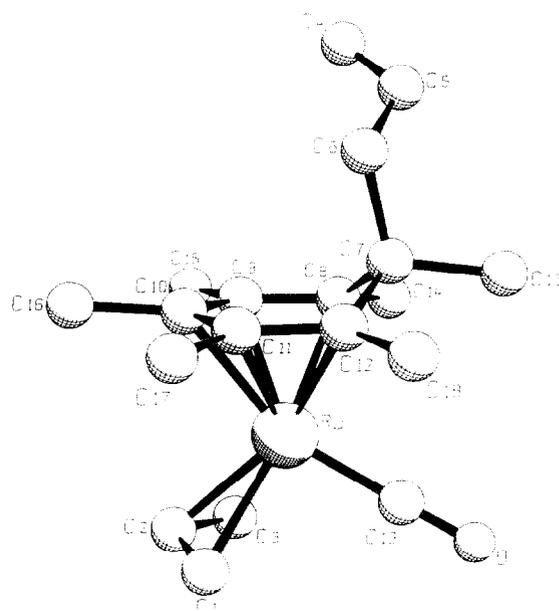


Abb. 1. Molekülstruktur von **16b**.

deutlich getrennt sind (δ 0.71 und 2.68), während sie im Fall von **16b** (δ 1.46 und 1.58) ziemlich eng beieinander liegen. Das im Spektrum von **16b** gefundene Aufspaltungsmuster eines Dublett-von-virtuellen-Triplets für H_{syn} und H_{anti} stimmt mit den Befunden an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})]$ [15] gut überein.

Die genaue Struktur des *exo*-Isomeren **16b** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt. Der Aufbau des Komplexes ist in Abb. 1 gezeigt; die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 1 angegeben. Der π -Allyl-Ligand ist, wie aufgrund der NMR-Daten

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von **16b** (Standardabweichungen in Klammern)

Ru–C1	2.243(5)	C1–C2	1.376(8)
Ru–C2	2.133(5)	C2–C3	1.413(8)
Ru–C3	2.231(5)	C7–C8	1.539(7)
Ru–C8	2.254(4)	C8–C9	1.404(7)
Ru–C9	2.239(5)	C9–C10	1.432(7)
Ru–C10	2.246(5)	C10–C11	1.439(6)
Ru–C11	2.207(5)	C11–C12	1.414(7)
Ru–C12	2.252(5)	C12–C7	1.541(6)
Ru–C19	1.876(6)	C4–C5	1.301(8)
C19–O	1.141(6)	C5–C6	1.491(7)
		C6–C7	1.554(6)
Ru–C19–O	176.4(5)	C6–C7–C13	109.0(4)
C1–Ru–C3	66.5(2)	C8–C7–C12	101.6(3)
C1–C2–C3	123.1(6)	C8–C7–C13	112.2(4)
C4–C5–C6	124.8(6)	C12–C7–C13	111.4(4)
C5–C6–C7	115.1(4)	C7–C8–C9	116.7(4)
C6–C7–C8	112.9(4)	C7–C12–C11	117.2(4)
C6–C7–C12	109.6(4)	C9–C10–C11	118.4(5)

erwartet, mit dem mittleren Kohlenstoffatom C2 nach aussen (*exo*) koordiniert; dabei ist der Abstand Ru–C2 *ca.* 0.1 Å kürzer als die Abstände des Metalls zu den endständigen Allyl-C-Atomen. Der Allylrest am vierbindigen C-Atom des Cyclohexadienylrings befindet sich ebenfalls in *exo*-Position, was den Schluss zulässt, dass der Angriff des Allylanions am Hexamethylbenzol-Liganden von der dem Metall abgewandten Seite erfolgt. Eine ähnliche Stereochemie wurde auch schon bei anderen durch Addition gebildeten Cyclohexadienyl-Komplexen beobachtet [17–21]. Die Kohlenstoffatome C8 bis C12 des Cyclohexadienylrings liegen in einer Ebene, aus der das Kohlenstoffatom C7 um 48° abgewinkelt ist. Von den Methylsubstituenten am Ring sind diejenigen mit den Atomen C14 und C18 zum Zentralatom hingeneigt; der Diederwinkel zwischen den Ebenen C8, C9, C10, C11, C12 und C14, C8, C12, C18 beträgt 11°. Die Bindungslängen vom Ruthenium zu den Ring-C-Atomen C8 bis C12 variieren nur wenig; der kürzeste Abstand wird zum Kohlenstoffatom C11 gefunden.

Hinsichtlich des Bildungsmechanismus der Isomeren **16a/16b** ist anzunehmen, dass bei Einwirkung des Allyl-Grignardreagenzes auf **1** zunächst ein Chloroligand durch die Allylgruppe verdrängt wird und danach durch intramolekulare Substitution das Komplexkation $[C_6Me_6Ru(\eta^3-C_3H_5)(CO)]^+$ entsteht. Die nucleophile Addition eines zweiten Allylanions am Hexamethylbenzolring führt schliesslich zum Endprodukt.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[(Mes)RuCl_2]_2$ [10], $[C_6Me_6Ru(CO)Cl_2]$ (**1**) [9] und $[C_6H_6Ru(DMSO)Cl_2]$ [10] wurden nach Literaturangabe hergestellt. NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian EM 360 L, Bruker AC 200 und Bruker AMX 400, IR-Spektren mit dem Gerät Perkin-Elmer 1420 und Massenspektren mit dem Finnigan-Gerät 90 MAT (Elektronenenergie 70 eV) aufgenommen.

4.1. Darstellung von $[(Mes)Ru(CO)Cl_2]$ (**2**)

In eine Lösung von 585 mg (1.0 mmol) $[(Mes)RuCl_2]_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 wird unter ständigem Rühren 30 min CO eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird auf *ca.* 10 ml eingengt und durch Zugabe von 40 ml Ether ein roter Feststoff gefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, das Rohprodukt dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Man erhält kleine ziegelrote Kristalle. Ausbeute 415 mg (65%); Zers. Pkt. 169°C. (Gef.: C, 37.49; H, 3.73. $C_{10}H_{12}Cl_2ORu$ ber.: C, 37.50; H, 3.75%). IR

(KBr): $\nu(CO)$ 2014 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 60 MHz): δ 5.40 (s; 3H; CH), 2.37 (s; 9H; CCH_3).

4.2. Darstellung von $[C_6H_6Ru(CO)Cl_2]$ (**3**)

In eine Lösung von 102 mg (0.31 mmol) $[C_6H_6Ru(DMSO)Cl_2]$ in 5 ml CH_3NO_2 leitet man 5 min CO ein. Es fällt sehr rasch ein roter Niederschlag aus, der dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 60 mg (70%); Zers. Pkt. 132°C. (Gef.: C, 30.31; H, 2.14; Ru, 35.52. $C_7H_6Cl_2ORu$ ber.: C, 30.22; H, 2.16, Ru 36.36%). IR (KBr): $\nu(CO)$ 2044 cm^{-1} . 1H -NMR ($(CD_3)_2CO$, 60 MHz): δ 6.18 (s).

4.3. Reaktion von $[C_6Me_6Ru(CO)Cl_2]$ (**1**) mit C_2H_5MgI : Darstellung von $[C_6Me_6Ru(CO)(C_2H_4)]$ (**4**), $[C_6Me_6Ru(CO)(C_2H_5)_2]$ (**5**), $[C_6Me_6Ru(CO)I_2]$ (**6**) und $[C_6Me_6Ru(CO)(C_2H_5)I]$ (**7**)

(a) Eine Suspension von 127 mg (0.35 mmol) **1** in 10 ml Ether wird bei $-78^\circ C$ mit 2.8 ml (0.7 mmol) einer 0.25 M Lösung von C_2H_5MgI in Ether versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und danach mit einer Spatelspitze Al_2O_3 versetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Mit Hexan als Laufmittel eluiert man eine hellgelbe Fraktion, aus der nach Abziehen des Solvens und Umkristallisation aus Hexan hellgelbe Kristalle von **5** isoliert werden. Mit Benzol wird eine gelbe Fraktion erhalten, die nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Hexan des Olefin-Komplex **4** [7] liefert. Mit CH_2Cl_2 wird schliesslich eine rote Fraktion eluiert, aus der man nach Abdestillieren des Solvens einen dunkelroten Feststoff (**6**) isoliert. Ausbeute an **4** 34 mg (30%), an **5** 8 mg (7%) und an **6** 23 mg (12%).

(b) Ausgehend von 127 mg (0.35 mmol) **1** und 0.7 mmol C_2H_5MgI analog wie unter (a) beschrieben. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand dreimal mit je 1 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf *ca.* 1 ml eingengt, dann wird die Lösung an wasserfreiem SiO_2 mit Hexan/Ether (1/1) als Laufmittel chromatographiert. Die erste gelbe Fraktion enthält **5** und freies C_6Me_6 , welches durch Umkristallisation aus Hexan abgetrennt wird. Die zweite orangegelbe Fraktion wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Hexan/Ether umkristallisiert. Man isoliert orangegelbe Kristalle von **7**. Aus dem nach der Ether-Extraktion verbliebenen Rückstand erhält man nach Lösen in Benzol und chromatographischer Aufarbeitung an Al_2O_3 den Komplex **6**. Ausbeute an **5** 8 mg (7%), an **6** 23 mg (12%) und an **7** 47 mg (30%).

5: Schmp. 132°C (Zers.). (Gef.: C, 58.66; H, 8.23. $C_{17}H_{28}ORu$ ber.: C, 58.44; H, 8.02%). IR (KBr): $\nu(CO)$ 1893 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 1.64 (s; 18H; Ring- CH_3), 1.62 (dd; $J(H^1H) = J(H^{1'}H) = 7.5$ Hz; 6H; CH_2CH_3), 1.24 (dq, $J(H^1H^{1'}) = 9.8$, $J(H^1H) = 7.5$ Hz; 2H; H^1 von CH_2CH_3), 1.07 (dq, $J(H^1H^{1'}) = 9.8$, $J(H^1H) = 7.5$ Hz; 2H; $H^{1'}$ von CH_2CH_3).

6: Zers. Pkt. 238°C. (Gef.: C, 28.44; H, 3.49. $C_{13}H_{18}I_2ORu$ ber.: C, 28.63; H, 3.30%). IR (KBr): $\nu(CO)$ 1980 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 60 MHz): δ 2.30 (s).

7: Schmp. 77°C (Zers.). (Gef.: C, 40.07; H, 5.11. $C_{15}H_{23}IORu$ ber.: C, 40.27; H, 5.15%). IR (KBr): $\nu(CO)$ 1947 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 2.45 (dq, $J(H^1H^{1'}) = 8.5$, $J(H^1H) = 7.9$ Hz; 1H; H^1 von CH_2CH_3), 1.87 (dd; $J(H^1H) = J(H^1'H) = 7.9$ Hz; 3H; CH_2CH_3), 1.64 (dq, $J(H^1H^{1'}) = 8.5$, $J(H^1H) = 7.9$ Hz; 1H; $H^{1'}$ von CH_2CH_3), 1.62 (s; 18H; Ring- CH_3).

4.4. Reaktion von $[C_6Me_6Ru(CO)Cl_2]$ (**1**) mit $n-C_3H_7MgI$: Darstellung von $[C_6Me_6Ru(CO)(CH_2=CHCH_3)]$ (**8**), $[C_6Me_6Ru(CO)(n-C_3H_7)_2]$ (**9**) und $[C_6Me_6Ru(CO)I_2]$ (**6**)

Die Durchführung erfolgt ausgehend von 127 mg (0.35 mmol) **1** und 0.7 mmol $n-C_3H_7MgI$, analog wie für die Reaktion mit C_2H_5MgI unter (a) beschrieben. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 eluiert man ebenfalls 3 Fraktionen: mit Hexan eine gelbe Fraktion, aus der man gelbe Kristalle von **9** isoliert; mit Benzol eine zweite gelbe Fraktion, die gelbe Kristalle von **8** liefert; und mit CH_2Cl_2 eine rote Fraktion, aus der man den Diiodo-Komplex **6** erhält. Ausbeute an **6** 31 mg (16%), an **8** 28 mg (24%) und an **9** 12 mg (9%).

8: Für Analyse, IR- und 1H -NMR-Daten siehe [7]. ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.4 MHz): δ 201.8 (s; CO), 101.0 (s; $C_{Ring}-CH_3$), 47.5 (s; $CH_2=CHCH_3$), 34.8 ($CH_2=CHCH_3$), 25.9 (s; $CH_3=CHCH_3$), 16.4 (s; $C_{Ring}-CH_3$).

9: Schmp. 99°C (Zers.). (Gef.: C, 60.23; H, 8.63. $C_{19}H_{32}ORu$ ber.: C, 60.47; H, 8.49%). IR (Hexan): $\nu(CO)$ 1927 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 1.92 (m; 2H; H^2 von $CH_2CH_2CH_3$), 1.65 (m; 2H; $H^{2'}$ von $CH_2CH_2CH_3$), 1.64 (s; 18H; Ring- CH_3), 1.25 (dd; $J(H^2H) = J(H^{2'}H) = 7.2$ Hz; 6H; $CH_2CH_2CH_3$), 1.14 (m; 2H; H^1 von $CH_2CH_2CH_3$), 0.99 (m; 2H; $H^{1'}$ von $CH_2CH_2CH_3$).

4.5. Reaktion von $[C_6Me_6Ru(CO)Cl_2]$ (**1**) mit $n-C_4H_9MgI$: Darstellung von $[C_6Me_6Ru(CO)(CH_2=CHC_2H_5)]$ (**10**), $[C_6Me_6Ru(CO)(n-C_4H_9)_2]$ (**11**) und $[C_6Me_6Ru(CO)I_2]$ (**6**)

Die Durchführung erfolgt, ausgehend von 127 mg (0.35 mmol) **1** und 0.7 mmol $n-C_4H_9MgI$, analog wie für die Reaktion von **1** mit C_2H_5MgI unter (a) beschrieben. Bei der Chromatographie an Al_2O_3

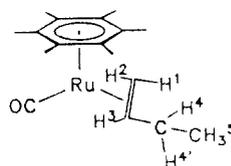


Abb. 2. Bezeichnung der Protonen des Olefinliganden von **10**.

eluiert man ebenfalls 3 Fraktionen: mit Hexan eine gelbe Fraktion, aus der man gelbe Kristalle von **11** isoliert; mit Benzol eine zweite gelbe Fraktion, die gelbe Kristalle von **10** liefert; und mit CH_2Cl_2 eine rote Fraktion, aus der man den Diiodo-Komplex (**6**) erhält. Ausbeute an **6** 27 mg (14%), an **10** 32 mg (26%) und an **11** 9 mg (6%).

10: Schmp. 108°C (Zers.). (Gef.: C, 59.25; H, 7.15. $C_{17}H_{26}ORu$ ber.: C, 58.78; H, 7.49%). MS (70 eV): m/z 348 (5; M^+), 320 (4; $M^+ - CO$), 292 (9; $M^+ - C_4H_8$), 264 (28; $C_6Me_6Ru^+$). IR (KBr): $\nu(CO)$ 1882 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 2.34 (m; 1H; H^4), 2.14 (d; $J(H^1H^3) = 7.8$ Hz; 1H; H^1), 1.81 (m, 1H; H^3), 1.63 (m; 1H; H^4), 1.51 (d; $J(H^2H^3) = 10.5$ Hz; 1H; H^2), 1.25 (dd; $J(H^4H^5) = J(H^4'H^5) = 7.3$ Hz; 3H; H^5), für Zuordnung siehe Abb. 2. ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.4 MHz): δ 201.4 (s; CO), 100.9 (s; $C_{Ring}-CH_3$), 57.7 (s; $CH_2=CHC_2H_5$), 33.1 und 32.7 (beides s; $CH_2=CHC_2H_5$ und $CH_2=CHCH_2CH_3$), 17.9 (s; CH_2CH_3), 16.4 (s; $C_{Ring}-CH_3$).

11: Schmp. 84°C (Zers.). (Gef.: C, 62.55; H, 9.21. $C_{21}H_{36}ORu$ ber.: C, 62.21; H, 8.89%). IR (KBr): $\nu(CO)$ 1899 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 1.91 (m; 2H; H^2 von $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.66 (s; 18H; Ring- CH_3), 1.59 (m, 6H; $H^{2'}$ von $CH_2CH_2CH_2CH_3$ und $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.56 (m; 2H; H^1 von $RuCH_2$), 1.11 (t; $J(HH) = 7.2$ Hz; 6H; $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.00 (m; 2H; $H^{1'}$ von $RuCH_2$).

4.6. Reaktion von $[C_6Me_6Ru(CO)Cl_2]$ mit $i-C_3H_7MgI$

Die Durchführung erfolgt, ausgehend von 127 mg (0.35 mmol) **1** und 0.7 mmol $i-C_3H_7MgI$, analog wie für die Reaktion von **1** mit C_2H_5MgI unter (a) beschrieben. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 eluiert man eine einzige rote Fraktion, aus der man den Diiodo-Komplex **6** isoliert. Ausbeute 51 mg (27%).

4.7. Reaktion von $[(Mes)Ru(CO)Cl_2]$ (**2**) mit C_2H_5MgI : Darstellung von $[(Mes)Ru(CO)(C_2H_5)I]$ (**12**) und $[(Mes)Ru(CO)I_2]$ (**13**)

Die Durchführung erfolgt, ausgehend von 106 mg (0.35 mmol) **2** und 0.7 mmol C_2H_5MgI , analog wie für die Reaktion von **1** mit C_2H_5MgI unter (a) beschrieben. Bei der Chromatographie des in Benzol gelösten Rückstands an Al_2O_3 eluiert man mit Benzol eine

orangegelbe Fraktion, aus der man nach Abziehen des Solvens und Umkristallisieren aus Hexan/Ether orangegelbe Kristalle von **12** isoliert. Mit CH_2Cl_2 eluiert man eine rote Fraktion, die nach Einengen im Vakuum und Zugabe von Ether dunkelrote Kristalle von **13** liefert. Ausbeute an **12** 35 mg (25%) und an **13** 21 mg (12%).

12: Schmp. 67°C (Zers.). (Gef.: C, 35.78; H, 4.37. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{IORu}$ ber.: C, 35.56; H, 4.20%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1972 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ 4.43 (s; 3H; Ring-CH), 2.87 (dq; $J(\text{H}^1\text{H}^1) = 9.2$, $J(\text{H}^1\text{H}) = 7.6$ Hz; 1H; H^1 von CH_2CH_3), 2.05 (dq; $J(\text{H}^1\text{H}^1) = 9.2$, $J(\text{H}^1\text{H}) = 7.6$ Hz; 1H; H^1 von CH_2CH_3), 1.73 (s; 9H; Ring- CH_3), 1.59 (dd; $J(\text{H}^1\text{H}) = J(\text{H}^1\text{H}) = 7.6$ Hz; 3H; CH_2CH_3).

13: Zers. Pkt. 196°C (Zers.). (Gef.: C, 23.55; H, 2.46. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{I}_2\text{ORu}$ ber.: C, 23.86; H, 2.39%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2020 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ 5.48 (s; 3H; Ring-CH), 2.62 (s; 9H; Ring- CH_3).

4.8. Reaktion von $[(\text{Mes})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ (**2**) mit $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgI}$: Darstellung von $[(\text{Mes})\text{Ru}(\text{CO})(n\text{-C}_3\text{H}_7)]$ (**14**) und $[(\text{Mes})\text{Ru}(\text{CO})\text{I}_2]$ (**13**)

Die Durchführung erfolgt, ausgehend von 106 mg (0.35 mmol) **2** und 0.7 mmol $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgI}$, analog wie für die Reaktion von **1** mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ unter (a) beschrieben. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 eluiert man 2 Fraktionen: mit Benzol eine orangegelbe Fraktion, aus der man orangegelbe Kristalle von **14** isoliert, und mit CH_2Cl_2 eine rote Fraktion, die den Diiodo-Komplex **13** liefert. Ausbeute an **14** 44 mg (30%) und an **13** 28 mg (16%).

14: Schmp. 76°C (Zers.). (Gef.: C, 37.16; H, 4.41. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{IORu}$ ber.: C, 37.23; H, 4.53%). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1955 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ 4.41 (s; 3H; Ring-CH), 2.79 (m; 1H; H^1 von RuCH_2), 1.99 (m, 1H; H^1 von RuCH_2), 1.82 (m; 1H; H^2 von $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.71 (s; 9H; Ring- CH_3), 1.57 (m, 1H; $\text{H}^{2'}$ von $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.09 (dd, $J(\text{H}^2\text{H}) = J(\text{H}^{2'}\text{H}) = 7.1$ Hz; 3H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

4.9. Reaktion von $[(\text{Mes})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ (**2**) mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$: Darstellung von $[(\text{Mes})\text{Ru}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**15**)

Eine Suspension von 96 mg (0.31 mmol) **2** in 10 ml Ether wird bei -78°C mit 2.5 ml (0.62 mmol) einer 0.25 M Lösung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ in Ether versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und mit einer Spatelspitze Al_2O_3 versetzt. Nach dem Absetzenlassen der festen Bestandteile wird die überstehende Lösung abdekantiert, auf ca. 2 ml eingengt und an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Mit Benzol eluiert man eine gelbe Zone, aus der nach Abziehen des Solvens gelbe Kristalle von **15** isoliert werden. Ausbeute 20 mg

(23%); Schmp. 118°C (Zers.). (Gef.: C, 52.15; H, 5.73. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ORu}$ ber.: C, 51.97; H, 5.77%). MS (70 eV): m/z 278 (10; M^+), 250 (9; $M^+ - \text{CO}$ und/oder $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 222 (35; $(\text{Mes})\text{Ru}^+$). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1885 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): δ 4.71 (s; 3H; Ring-CH), 2.40 (m; 2H; H_{anti} von C_2H_4), 1.84 (m, 2H; H_{syn} von C_2H_4), 1.80 (s; 9H; Ring- CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.4 MHz): δ 181.3 (s; CO), 103.6 (s; $\text{C}_{\text{Ring-CH}_3}$), 90.4 (s; Ring-CH), 30.0 (s; C_2H_4), 20.2 (s; $\text{C}_{\text{Ring-CH}_3}$).

4.10. Darstellung von $\{[\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})\}$ (**16a,b**)

Eine Suspension von 108 mg (0.30 mmol) **1** in 10 ml Ether wird bei -78°C mit 1 ml einer 0.6 M Lösung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$ in Ether versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung noch 5 min gerührt, eine Spatelspitze Al_2O_3 hinzugegeben und dann filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 1 ml eingengt und das Konzentrat an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Mit Hexan eluiert man eine gelbe Fraktion, aus der nach Abziehen des Solvens gelbe Kristalle isoliert werden. Ausbeute 68 mg (61%), Verhältnis **16a/16b** ca. 3/1; Schmp. 66°C. (Gef.: C, 61.57; H, 7.34. $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{ORu}$ ber.: C, 61.11; H, 7.51%). MS (70 eV): m/z 374 (1; M^+), 333 (26; $M^+ - \text{C}_3\text{H}_5$), 305 (100; $M^+ - \text{CO} - \text{C}_3\text{H}_5$), 203 (5, $\text{C}_6\text{Me}_6\text{C}_3\text{H}_5^+$).

16a: IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1893 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ 5.56 (ddt; $J(\text{H}^4\text{H}^6) = 17.0$, $J(\text{H}^5\text{H}^6) = 10.0$, $J(\text{H}^6\text{H}^7) = 7.6$ Hz; 1H; H^6), 4.88 (ddt; $J(\text{H}^4\text{H}^5) = 2.6$, $J(\text{H}^5\text{H}^6) = 10.0$, $J(\text{H}^5\text{H}^7) = 0.9$ Hz; 1H; H^5), 4.82 (ddt; $J(\text{H}^4\text{H}^5) = 2.6$, $J(\text{H}^4\text{H}^6) = 17.0$, $J(\text{H}^4\text{H}^7) = 1.3$ Hz; 1H; H^4), 4.37 (tt; $J(\text{H}^1\text{H}^2) = 6.7$, $J(\text{H}^1\text{H}^3) = 10.9$ Hz; 1H; H^1), 2.68 (br; 2H; H^2), 1.87 (s, br; 3H; H^{11}), 1.77 (s, br; 3H; H^{10}), 1.55 (ddd, $J(\text{H}^4\text{H}^7) = 1.3$, $J(\text{H}^5\text{H}^7) = 0.9$, $J(\text{H}^6\text{H}^7) = 7.6$ Hz; 2H; H^7), 1.39 (s, br; 6H; H^9), 1.31 (s, br; 3H; H^8), 0.71 (br; 2H; H^3). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.4 MHz): δ 213.4 (s; CO), 135.6 (s; C^4), 116.1 (s; C^5), 93.1 (s; C^9), 89.0 (s; C^8), 82.0 (s; C^1), 63.4 (s; C^7), 51.8 (s; C^3), 46.4 (s; C^6), 40.6 (s; C^2), 23.6 und 17.5 (beides s; CH_3), zwei weitere Signale der CH_3 -Kohlenstoffatome wahrscheinlich verdeckt. Für Zuordnung der Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren siehe Abb. 3.

16b: IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1916 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ 5.50 (ddt; $J(\text{H}^4\text{H}^6) = 17.6$, $J(\text{H}^5\text{H}^6) = 10.0$, $J(\text{H}^6\text{H}^7) = 7.6$ Hz; 1H; H^6), 4.85 (ddt; $J(\text{H}^4\text{H}^5) = 2.6$, $J(\text{H}^5\text{H}^6) = 10.0$, $J(\text{H}^5\text{H}^7) = 1.0$ Hz; 1H; H^5), 4.76 (ddt; $J(\text{H}^4\text{H}^5) = 2.6$, $J(\text{H}^4\text{H}^6) = 17.6$, $J(\text{H}^4\text{H}^7) = 1.3$ Hz; 1H; H^4), 3.23 (tt; $J(\text{H}^1\text{H}^2) = 6.5$, $J(\text{H}^1\text{H}^3) = 10.6$ Hz; 1H; H^1), 1.70 (s; 3H; H^{10}), 1.59 (s; 3H; H^{11}), 1.58 (dvt; $N = |^2J(\text{HH}) + ^4J(\text{HH})| = 1.8$, $J(\text{H}^1\text{H}^2) = 6.5$ Hz; 2H; H^2), 1.51 (s; 3H; H^8), 1.48 (s; 6H; H^9), 1.46 (dvt; $N = |^2J(\text{HH}) + ^4J(\text{HH})| = 1.8$, $J(\text{H}^1\text{H}^3) = 10.6$

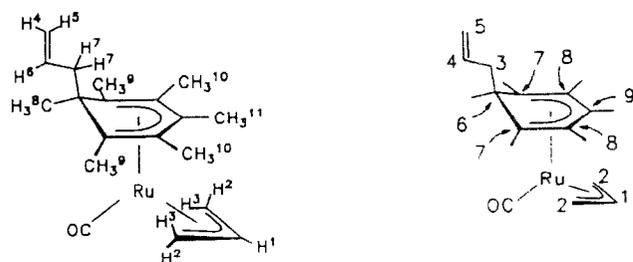


Abb. 3. Bezeichnung der Protonen und Kohlenstoffatome von **16a** und **16b**.

Hz; 2H; H³), 1.35 (ddd, $J(\text{H}^4\text{H}^7) = 1.3$, $J(\text{H}^5\text{H}^7) = 1.0$, $J(\text{H}^6\text{H}^7) = 7.6$ Hz; 2H; H⁷). ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.4 MHz): δ 213.4 (s; CO), 135.4 (s; C⁴), 116.1 (s; C⁵), 102.3 (s; C⁹), 91.2 (s; C⁸), 82.0 (s; C¹), 63.6 (s; C⁷), 51.4 (s; C³), 46.9 (s; C⁶), 38.2 (s; C²), 24.5, 18.2, 15.4 und 13.3 (stets s; CH₃). Für Zuordnung der Signale der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren siehe Abb. 3.

4.11. Umwandlung des Isomerengemisches **16a,b** in **16b**

Eine Lösung von 25 mg (0.07 mmol) **16a,b** (ca. 3/1) in 4 ml Benzol wird 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird abgezogen, der Rückstand in 1 ml Hexan gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (neutral, Aktiv-Stufe III) chromatographiert. Mit Hexan als Laufmittel eluiert man eine gelbe Zone, aus der sich nach Einengen und Abkühlen auf -78°C gelbe Kristalle abscheiden. Ausbeute 22 mg (90%).

TABELLE 2. Atomkoordinaten von **16b** mit Standardabweichungen^a

Atom	x	y	z	B _{eq}
Ru	0.09900(4)	0.24783(4)	0.43041(4)	2.642(8)
O	0.0079(5)	0.1027(4)	0.2395(4)	6.5(1)
C1	-0.0781(5)	0.2552(6)	0.4804(6)	5.5(2)
C2	-0.0356(5)	0.3524(5)	0.4593(7)	5.1(2)
C3	-0.0061(6)	0.3818(5)	0.3532(6)	4.9(2)
C4	0.5997(6)	0.2678(7)	0.4996(6)	6.9(2)
C5	0.5386(5)	0.1848(6)	0.4697(6)	4.7(2)
C6	0.4359(5)	0.1507(5)	0.5207(5)	3.4(1)
C7	0.3198(5)	0.1522(5)	0.4393(5)	3.0(1)
C8	0.2832(4)	0.2630(5)	0.3984(4)	2.9(1)
C9	0.2636(5)	0.3356(4)	0.4816(5)	2.9(1)
C10	0.2223(5)	0.2994(5)	0.5818(5)	3.0(1)
C11	0.1959(5)	0.1901(5)	0.5904(5)	3.2(1)
C12	0.2207(5)	0.1213(5)	0.5045(5)	3.3(1)
C13	0.3285(6)	0.0768(5)	0.3404(6)	4.9(2)
C14	0.3138(6)	0.3005(6)	0.2864(5)	5.2(2)
C15	0.2822(6)	0.4527(5)	0.4686(7)	5.5(2)
C16	0.2064(6)	0.3733(6)	0.6784(6)	5.4(2)
C17	0.1421(6)	0.1487(6)	0.6911(5)	5.3(2)
C18	0.1880(6)	0.0069(5)	0.5074(7)	5.0(2)
C19	0.0413(5)	0.1603(5)	0.3095(5)	4.0(1)

^a Die Temperaturfaktoren B_{eq} der anisotrop verfeinerten Atome sind wie folgt definiert: $4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + ab(\cos \gamma)B_{12} + ac(\cos \beta)B_{13} + bc(\cos \alpha)B_{23})$.

4.12. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **16b**

Kristalle aus Methanol; Kristallgröße 0.3 × 0.3 × 0.4 mm; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 11.717(3)$, $b = 12.783(2)$, $c = 11.962(3)$ Å, $\beta = 98.27(1)^\circ$, $V = 1773.0$ Å³, $Z = 4$; $d_{\text{ber}} = 1.40$ g cm⁻³, μ für Mo-K $\alpha = 8.6$ cm⁻¹, $\lambda = 0.70930$ Å. Graphit-monochromator, Zirkon-Filter (Faktor 15.41). Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Messmethode $\omega/2\theta$ -scan, Messbereich max. $2\theta = 44^\circ$, gemessene Reflexe 2430, Strukturfaktoren 1495 [$F_o > 2\sigma(F_o)$]; Lösung der Struktur nach Patterson-Methode (SHELXS-86), anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome (für Atomkoordinaten siehe Tab. 2) durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Position der Wasserstoffatome berechnet (C-H-Abstand 0.95 Å) und nach Riding-Methode in letzte FMLS-Verfeinerung mit einbezogen (Programm Enraf-Nonius SDP); Lp-Korrektur (keine Absorptionskorrektur, min. Transmission 98.5%, verfeinerte Parameter 190, Reflex/Parameter-Verhältnis 7.9; $R = 0.0287$, $R_w = 0.0311$; Restelektronendichte +0.29 / -0.31 eÅ⁻³). Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-..., der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügig gewährte Unterstützung, dem Fonds insbesondere für ein Doktorandenstipendium (für O. Nürnberg). Unser Dank gilt ausserdem Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für Massenspektren, Frau M.L. Schäfer, Herrn Dr. W. Buchner, Herrn P. Schwab and Herrn U. Wecker für NMR-Messungen und Frau U. Neumann und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen. Der Degussa AG sind wir für wertvolle Chemikalienspenden und Herrn Dipl. Chem. U. Wecker für zahlreiche Ratschläge zu besonderem Dank verbunden.

Literatur

- U. Wecker und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **424** (1992) 199.
- A. McCamley, R.N. Perutz, S. Stahl und H. Werner, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1721; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 1690.
- U. Wecker, S. Stahl, R.N. Perutz und H. Werner, unveröffentlichte Untersuchungen.
- S. Stahl, *Dissertation*, Universität Würzburg 1990.
- U. Wecker, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1993.
- (a) R. Weinand und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*

- (1985) 1145; (b) H. Werner, R. Weinand, W. Knaup, K. Peters und H.G. von Schnering, *Organometallics*, 10 (1991) 3967.
- 7 H. Werner und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 339.
- 8 H. Werner, S. Stahl und M. Schulz, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 707.
- 9 H. Werner und R. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3766.
- 10 M.A. Bennett und A.K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 233.
- 11 R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 217.
- 12 H. Werner, S. Stahl und W. Kohlmann, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 285.
- 13 H. Lehmkuhl, H. Mauermann und R. Benn, *Lieb. Ann. Chem.*, (1980) 754.
- 14 (a) J. Wolf und H. Werner, *Organometallics*, 6 (1987) 1164; (b) J.B. Wakefield und J.M. Stryker, *Organometallics*, 9 (1990) 2428.
- 15 D.H. Gibson, W.-L. Hsu, A.L. Steinmetz und B.V. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 89.
- 16 (a) R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, R.H. Jones, J.-M. Zhuang und D. Sutton, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3468; (b) J.-M. Zhuang und D. Sutton, *Organometallics*, 10 (1991) 1516.
- 17 J.L. Atwood, S.D. Christie, M.D. Clerk, D.A. Osmond, K.C. Sturge und M.J. Zaworotko, *Organometallics*, 11 (1992) 337.
- 18 A.C. Sievert und E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2276.
- 19 H. Werner, R. Werner und C. Burschka, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 152.
- 20 D. Mandon und D. Astruc, *Organometallics*, 9 (1990) 341.
- 21 J.W. Steed und D.A. Tocher, *J. Organomet. Chem.*, 412 (1991) C37.