

## Metallorganische Lewis-Säuren

### LI \*. Reaktivität der metallorganischen Lewis-Säuren (OC)<sub>4</sub>Re(OEt)<sub>2</sub>FBF<sub>3</sub> und (OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(FBF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \*\*

Elisabeth Lippmann, Roland Krämer und Wolfgang Beck

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-80333 München (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Juni 1993)

#### Abstract

The complex [(OC)<sub>4</sub>Re(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> reacts with oxalate and squarate to give the complexes [(OC)<sub>4</sub>Re(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1) and [(OC)<sub>4</sub>Re(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]C<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (2). The reaction of (OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(FBF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with potassium salts of α-aminoacids (glycine, L-alanine, L-phenylalanine) yields cationic ruthenium complexes with chelating aminoacidates (3–5). With acetylacetonate the complex [(OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(acac)](BF<sub>4</sub>) (16) is obtained. Nitriles and isonitriles give the complexes [(OC)<sub>4</sub>Re(N≡C–R)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (6: R = Me; 7: R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et), [(OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(N≡C–R)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (8: R = Me, 9: R = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe), [(OC)<sub>4</sub>Re(C≡N–R)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (10: R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Me; 11: R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et) and [(OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(C≡N–R)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (12: R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et; 13: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), respectively. With thioethers (OC)<sub>4</sub>Re(OEt)<sub>2</sub>FBF<sub>3</sub> forms the complexes [(OC)<sub>4</sub>Re(Ph–S–CH<sub>2</sub>–S–Ph)](BF<sub>4</sub>) (14) and [(OC)<sub>4</sub>Re(HO–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–S–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–S–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH)](BF<sub>4</sub>) (15).

#### Zusammenfassung

Aus [(OC)<sub>4</sub>Re(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und Oxalat bzw. Quadratat werden die Komplexe [(OC)<sub>4</sub>Re(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1) und [(OC)<sub>4</sub>Re(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]C<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (2) synthetisiert. (OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(FBF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bildet mit α-Aminosäure-Anionen (Kalium-glycinat, -L-alaninat, -L-phenylalaninat) kationische Ruthenium-Aminoacidat-Komplexe 3–5; mit Acetylacetonat entsteht der Komplex [(OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(acac)](BF<sub>4</sub>) 16. Die Umsetzung mit Nitrilen und Isonitrilen führt zu den Komplexen [(OC)<sub>4</sub>Re(N≡C–R)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (6: R = Me; 7: R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et), [(OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(N≡C–R)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (8: R = Me, 9: R = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe), [(OC)<sub>4</sub>Re(C≡N–R)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (10: R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Me; 11: R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et) und [(OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(C≡N–R)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (12: R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et; 13: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). Bei der Reaktion von (OC)<sub>4</sub>Re(OEt)<sub>2</sub>FBF<sub>3</sub> mit Thioethern entstehen die Chelatkomplexe [(OC)<sub>4</sub>Re(Ph–S–CH<sub>2</sub>–S–Ph)](BF<sub>4</sub>) (14) und [(OC)<sub>4</sub>Re(HO–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–S–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–S–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–OH)](BF<sub>4</sub>) (15).

**Key words:** Ruthenium; Rhenium; Phosphorus; Tetrafluoroborate

#### 1. Einleitung

Metallorganische Lewis-Säuren [2] sind Komplexverbindungen, die sich aus einem weichen Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe mit π-Akzeptorliganden (z.B. CO, PR<sub>3</sub>, Cp) und mit einem harten, schwach koordinierendem Anion als gute Ab-

gangsgruppe zusammensetzen (z.B. BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, OTeF<sub>5</sub><sup>-</sup>, CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub><sup>-</sup>). Bemerkenswert ist z.B. die Fähigkeit mancher kationischer Lewis-Säure-Fragmente, als "nichtkoordinierende Lösungsmittel" (z.B. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) geltende Chlorkohlenwasserstoffe bevorzugt vor diesen Anionen zu koordinieren [3]. Aufgrund der leichten Substituierbarkeit der schwach koordinierenden Anionen durch neutrale oder anionische Nucleophile sind metallorganische Lewis-Säuren ideale Bausteine für die metallorganische Synthese [2]. Vor kurzem berichteten wir über die Synthese und spek-

Correspondence to: Prof. W. Beck.

\* L. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Herrn Professor Dr. Otto Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet.

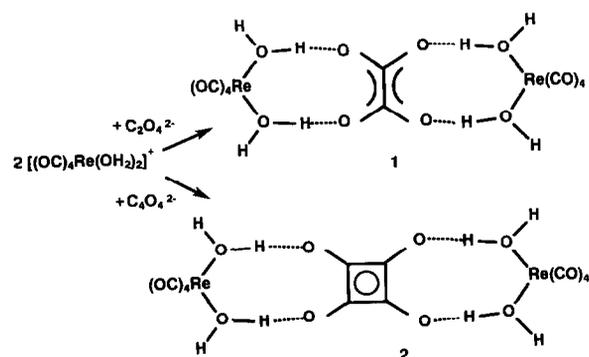
troscopische Charakterisierung von  $(OC)_4Re(OEt_2)FBF_3$  und  $(OC)_2(PPh_3)_2Ru(FBF_3)_2$ . Beide Verbindungen enthalten zwei schwach koordinierte Liganden und sind damit Vorläufer für die metallorganischen Lewis-Säuren " $(OC)_4Re^+$ " und " $(OC)_2-(PPh_3)_2Ru^{2+}$ " [4]. Unabhängig von uns beschrieben Wojcicki *et al.* die Synthese und Reaktivität von ähnlichen Komplexen  $Ru(CO)(Cytpt)X_2$  ( $X = BF_4, O_3SCF_3$ );  $Cytpt = PhP(CH_2CH_2CH_2PCy_2)$  [5].

## 2. Ergebnisse und Diskussion

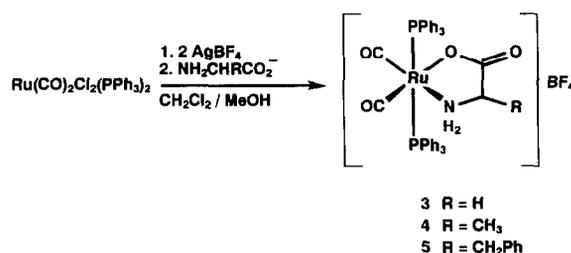
### 2.1. Reaktion von $Re(CO)_4(OEt_2)(FBF_3)$ mit Oxalat und Quadratat

Die Reaktion von  $[Re(CO)_4(OH_2)_2][BF_4]$  ( $Re(CO)_4(OEt_2)(FBF_3)$  in wäßriger Lösung) mit Kaliumoxalat liefert die farblose Verbindung 1. Die analoge Umsetzung mit Quadratsäure führt bei Neutralisation der sauren Lösung ebenfalls zu einem farblosen Komplex 2.

Die erhaltenen Verbindungen sind unlöslich in Hexan,  $Et_2O$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3CN$ , Aceton und  $H_2O$ . Die wenigen Banden im IR-Spektrum weisen auf hochsymmetrische Verbindungen hin. Nach dem Carbonylmuster liegen kationische Tetracarbonylrhenium-Verbindungen vor. IR-spektroskopisch ist kein  $BF_4^-$ -Anion nachweisbar. Strukturen mit freien Carbonylfunktionen am verbrückenden Liganden lassen sich ausschließen, da im IR-Spektrum keine intensiven Banden zwischen  $1400$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$  auftreten, die zum Beispiel beim Quadratatverbrückten Komplex  $(CO)_5Re(C_4O_4)Re(CO)_5$  [6] gefunden wurden. Nach der Elementaranalyse enthalten 1 und 2 auch nach gründlicher Trocknung vier Äquivalente  $H_2O$ . Da von dem Di-aquakomplex ausgegangen wurde, sind für beide Komplexe 1 und 2 Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H-Atomen des koordinierten Wassers und den O-Atomen der Liganden wahrscheinlich. Diese können



Schema 1.



Schema 2.

intramolekular (Schema 1) oder intermolekular ausgebildet werden. Oxalat-verbrückte Carbonylwolframkomplexe wurden vor kurzem von Darenbourg *et al.* erhalten [7].

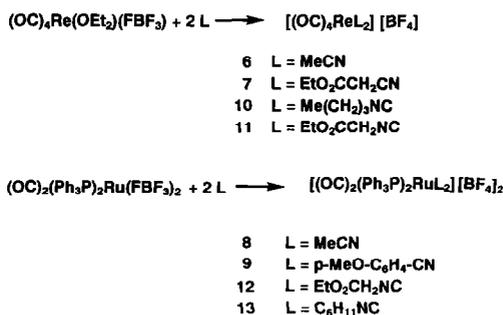
### 2.2. Reaktion von $(OC)_2(PPh_3)_2Ru(FBF_3)_2$ mit $\alpha$ -Aminosäureanionen

Im Zuge unserer Arbeiten über metallorganische Verbindungen von  $\alpha$ -Aminosäuren und Peptiden [8] untersuchten wir auch das Verhalten von " $(OC)_2(PPh_3)_2Ru^{2+}$ " gegenüber  $\alpha$ -Aminosäure-Anionen.  $(OC)_2-(PPh_3)_2RuCl_2$  setzt sich mit Phenylalaninat auch nach 15 Stunden praktisch nicht um. Erst nach Entfernen der Chloroliganden mit  $AgBF_4$  reagiert die gebildete Zwischenstufe  $(OC)_2(PPh_3)_2Ru(FBF_3)_2$  mit  $\alpha$ -Aminosäureanionen unter Bildung der kationischen Chelatkomplexe 3–5 (Schema 2).

Andere phosphanhaltige Ru-Komplexe mit  $\alpha$ -Aminosäureanionen als Chelatliganden wurden von Sheldrick beschrieben [9].  $Cl(PPh_3)_2Ru(L\text{-allohydroxyprolinat})$  wurde als Katalysator für die enantioselektive Oxidation von Glycerin zu Glycerinaldehyd durch  $N$ -Methylmorpholin- $N$ -oxid eingesetzt [10].

Das Auftreten von zwei Carbonylbanden im IR-Spektrum von 3–5 ist ein Hinweis auf cis-Stellung der CO-Gruppen. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von 5 fällt auf, daß die Signale der aliphatischen Aminosäure-H-Atome bei ungewöhnlich hohem Feld liegen ( $\delta = 0.71$  ( $\beta$ -H),  $1.35$  ( $\alpha$ -H),  $2.34$  ( $\beta$ -H)). Wahrscheinlich werden diese Protonen durch die Triphenylphosphan-Aromaten stark abgeschirmt. Die geminalen  $\beta$ -Protonen des Phenylalaninat-Liganden sind diastereotop. Durch die Gegenwart des asymmetrischen Aminocarboxylat-Liganden sind die beiden  $^{31}P$ -Kerne chemisch verschieden. Die beobachtete Größenordnung der Kopplungskonstante  $^2J_{PP}$  ( $293.1\text{ Hz}$ ) wird bei oktaedrischen  $Ru(II)$ -Komplexen für transständige Phosphanliganden erwartet [11].

Mit den charakteristischen  $\nu(CO)$ -IR-Banden und  $^{31}P$ -NMR-Signalen besitzt das  $[(OC)_2(PPh_3)_2Ru]^{2+}$ -Fragment zwei spektroskopische Sonden, mit deren Hilfe eine Identifizierung auch im Gemisch mit



Schema 3.

Biomolekülen möglich sein sollte (<sup>31</sup>P-NMR-Signale von Phosphatgruppen, die z.B. in Nucleinsäuren vorkommen, liegen bei kleineren Frequenzen [12]).

### 2.3. Reaktionen der Lewis-Säuren (OC)<sub>4</sub>Re(OEt<sub>2</sub>)(FBF<sub>3</sub>) und (OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(FBF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Nitrilen und Isonitrilen

Durch Reaktion von (OC)<sub>4</sub>Re(OEt<sub>2</sub>)(FBF<sub>3</sub>) mit einem Überschuß an Acetonitril bzw. Cyanoessigsäureethylester erhält man die kationischen Dinitril-Komplexe **6** und **7** (Schema 3).

(OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(FBF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> reagiert mit MeCN bzw. *p*-Methoxybenzonnitril unter Bildung der dikationischen Komplexe **8** und **9** (Schema 3).

IR-spektroskopisch läßt sich die Koordination der Nitril-Gruppe gut verfolgen. Im Gegensatz zum freien Nitril, das zwischen 2200 und 2260 cm<sup>-1</sup> absorbiert, verschiebt sich die Frequenz bei end-on Koordination zu größeren Wellenzahlen, was für eine Stärkung und damit Verkürzung der NC-Bindung spricht. Side-on-Koordination würde sich an einer Verschiebung der NC-Absorption zu kleineren Wellenzahlen bemerkbar machen. Der Di(acetonitril)-Komplex **6** zeigt zwei Banden bei 2330 und 2315 cm<sup>-1</sup> für die CN-Schwingung; neben der CN-Absorption tritt auch noch eine Kombinationsbande auf. Die koordinierten Acetonitrilmoleküle in **8** erkennt man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch ein Signal bei 1.93 ppm, das durch Fernkopplung zu den <sup>31</sup>P-Kernen zu einem Triplett aufgespalten ist. Daneben wird ein Signal bei 2.01 ppm für als Solvat im Kristall enthaltenes, unkoordiniertes Acetonitril gefunden. Die gegenüber den Lewis-Säuren kaum veränderten oder bei Verbindung **9** sogar zu höheren Frequenzen verschobenen Carbonylschwingungen verdeutlichen die schwachen Donoreigenschaften der Nitrile. Aufgrund der im Vergleich zu den Lewis-Säuren gleichbleibenden Aufspaltungsmuster im Carbonylbereich und dem Singulett im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Verbindungen **8** (27.51 ppm) und **9** (27.58 ppm) kann von einer *cis*-Stellung der Nitril-Liganden ausgegangen werden.

Komplex **7** liefert im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum jeweils zwei Signale für die CH<sub>2</sub>-, CO- und Ethylgruppe. Die Differenz der Verschiebungen beträgt 2.1 ppm für die CH<sub>2</sub>-Gruppe und 0.11 ppm für die CH<sub>3</sub>-Gruppe. Verbindung **7** ist hygroskopisch: im IR-Spektrum ist die BF<sub>4</sub>-Bande aufgespalten, was auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasserprotonen und den F-Atomen des BF<sub>4</sub>-Anions beruht [2b].

Verbindung **9** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unerwarteterweise zwei Signalsätze im Intensitätsverhältnis 10:7 mit einem Abstand von etwa 3.4 Hz. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum tritt dagegen nur ein Signalsatz auf und im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur ein Singulett. (OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(FBF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde auch mit den metallorganischen Nitrilen NC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Fe(CO)<sub>2</sub>Cp und NC-CH<sub>2</sub>-Fe(CO)<sub>2</sub>Cp [13] umgesetzt. Die Produkte [(OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RuNC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Fe(CO)<sub>2</sub>Cp][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und [(OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RuNC-CH<sub>2</sub>-Fe(CO)<sub>2</sub>Cp][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> entstehen als gelbe Pulver. Sie werden bei Raumtemp. leicht ölig und ließen sich nur spektroskopisch charakterisieren.

Die Umsetzung von (OC)<sub>4</sub>Re(OEt<sub>2</sub>)(FBF<sub>3</sub>) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einem Überschuß *n*-Butylisocyanid bzw. Isocyanidessigsäureethylester führt zu den Isocyanid-Komplexen **10** und **11** (Schema 3). Die Komplexe entstehen als braune, instabile Öle. Ein analoger Komplex [(OC)<sub>4</sub>Re(CNtol)<sub>2</sub>]Cl wurde bereits von Hieber [14] beschrieben. Weitere kationische Carbonyl-Isocyanid-Rhenium-Komplexe [(OC)<sub>6-n</sub>Re(CNR)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> wurden von Freni [15], Treichel [16] und in unserem Arbeitskreis [17] erhalten.

(OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(FBF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> reagiert mit Isocyanoesigsäureethylester unter Bildung des beigefarbenen Komplexes **12**, mit Cyclohexylisonitril entsteht der farblose Komplex **13**. Verbindung **13** ist in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich, so daß keine NMR-Daten erhältlich sind.

Die NC-Valenzschwingung nichtkoordinierter Isonitrile werden im IR-Spektrum zwischen 2110 und 2165 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die koordinierten NC-Gruppen der Verbindungen **10**–**13** absorbieren zwischen 2230 und 2270 cm<sup>-1</sup>; dies zeigt, daß die Isocyanide hier als  $\sigma$ -Donoren wirken. Die Absorptionen der Carbonylgruppen liegen für die Rheniumverbindungen **10** und **11** verglichen mit (OC)<sub>4</sub>Re(OEt<sub>2</sub>)(FBF<sub>3</sub>) bei kleineren Wellenzahlen, bei den Rutheniumverbindungen **12** und **13** dagegen verglichen mit (OC)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(FBF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei höheren Wellenzahlen.

Da sich in den IR-Spektren der Verbindungen **10**–**13** das Aufspaltungsmuster im Carbonylbereich im Vergleich zu den Lewis-Säuren nicht ändert und für Verbindung **12** und **13** ein Singulett im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zu beobachten ist, ist eine *cis*-Anordnung der Isonitrilliganden anzunehmen, die auch von Wojcicki *et al.* [5]

für Komplexe des Typs  $[(\text{Cytpt})(\text{OC})\text{RuL}_2]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{NCMe}, \text{CNR}$ ) festgestellt wurde.

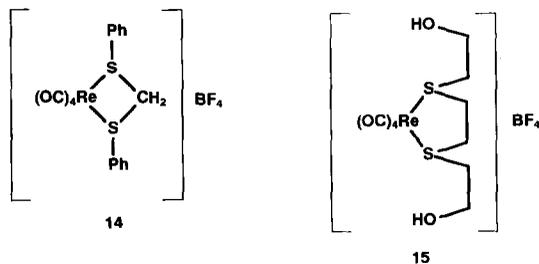
Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung der freien Isonitrilgruppe liegt bei etwa 160 ppm und wird durch Koordination zu hohem Feld verschoben. Sie ist in den Komplexen **10–12** zwischen 120 und 130 ppm zu beobachten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Rheniumkomplexe **10** und **11** fällt auf, daß das Integral für die zur Isonitrilgruppe  $\alpha$ -ständigen Protonen zu klein ist.

#### 2.4. Reaktion von $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{OEt}_2)(\text{FBF}_3)$ mit Thioethern

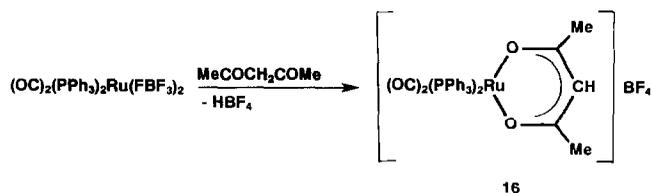
Die Reaktion von  $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{OEt}_2)(\text{FBF}_3)$  mit den Thioethern  $\text{Ph-S-CH}_2\text{-S-Ph}$  bzw.  $\text{HO-(CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-OH}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  liefert die farblosen, öligen Chelatkomplexe  $[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{Ph-S-CH}_2\text{-S-Ph})][\text{BF}_4]$  (**14**) und  $[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{HO-(CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-OH})][\text{BF}_4]$  (**15**). Von **15** konnten durch Umkristallisation farblose, federartige Kristallbüschel erhalten werden, die bei  $-25^\circ\text{C}$  aufzubewahren sind.

Die Absorptionen im Carbonylbereich des IR-Spektrums bestätigen für beide Verbindungen die angenommene kationische Struktur mit Schwefel-Chelatliganden. Die OH-Valenzschwingung des Liganden von **15** liegt bei  $3530\text{ cm}^{-1}$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** sind die Methylenprotonen gegenüber dem freien Liganden um 0.53 ppm zu tieferen Feld verschoben. In Verbindung **15** ist vermutlich das Multipllett bei 3.57 ppm (8H) den zum Schwefel  $\alpha$ -ständigen Protonen und das Multipllett bei 3.95 ppm (4H) aufgrund der stärkeren Abschirmung den  $\beta$ -ständigen Protonen zuzuordnen. Durch Umsetzung des Cyclopentadienyl-thioether-Komplexes  $[\text{C}_5(\text{SMe})_5]\text{Mn}(\text{CO})_3$  mit der Lewis-Säure " $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ " konnte eine dikationische Bis(chelat)verbindung erhalten werden, in der funktionalisierte Cyclopentadienylring als  $\sigma, \pi$ -Brücke zwischen Mangan und Rhenium fungiert [18].



Schema 4.



Schema 5.

#### 2.5. Umsetzung der Lewis-Säure $(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{FBF}_3)_2$ mit Acetylaceton

Der Versuch, aus  $(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{FBF}_3)_2$  und Acetylaceton den dikationischen Komplex  $[(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{acacH})][\text{BF}_4]_2$  darzustellen, liefert stattdessen unter Abspaltung von  $\text{HBF}_4$  (bzw.  $\text{HF}$  und  $\text{BF}_3$ ) die Verbindung  $[(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{acac})][\text{BF}_4]$  **16**. Der monokationische Acetylacetonato-Komplex entsteht in Form eines farblosen Pulvers. Der Versuch, durch Addition von Triphenylphosphin oder Pyridin die zweizählige O,O'-Koordination des Acetylacetonats in eine einzählige (über das  $\alpha$ -C-Atom) umzuwandeln, war nicht erfolgreich. Folgende Ruthenium(II)acetylacetonatkomplexe sind bisher bekannt:  $\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{acac})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{Ru}(\text{acac})\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  [19,20].

Der Acetylacetonat-Ligand in **16** zeigt zwei charakteristische IR-Absorptionen. Die bei  $1579\text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande entspricht der  $\text{C}=\text{C}$ -, die bei  $1520\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung. Die Carbonyl-Liganden absorbieren im für monokationische Komplexe charakteristischen Bereich und liegen damit im Vergleich zu  $(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{FBF}_3)_2$  um ca.  $20\text{ cm}^{-1}$  bei niedrigeren Wellenzahlen. Die NMR-Daten entsprechen der Erwartung. Ein zusätzliches Signal bei 1.59 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann nicht zugeordnet werden. Das Singulett bei 24.31 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt die angenommene Struktur mit transständigen Phosphinliganden.

#### 2.6. Weitere Reaktionen mit $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{OEt}_2)(\text{FBF}_3)$

Aus einer wäßrigen Lösung von  $[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{OH}_2)_2][\text{BF}_4]$  entstehen bei der Zugabe von  $\text{NaCl}$  oder  $\text{KI}$  die entsprechenden dimeren Tetracarbonylrheniumhalogenide  $[(\text{OC})_4\text{ReX}]_2$  [21]. Läßt man die wäßrige Lösung vor der Zugabe der Halogenide längere Zeit stehen, lassen sich auch die jeweiligen Pentacarbonylverbindungen  $(\text{OC})_5\text{ReX}$  nachweisen. Dies beruht darauf, daß in wäßriger Lösung langsam der Komplex  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)][\text{BF}_4]$  <sup>6</sup> entsteht. Auch die Lewis-Säuren  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) bilden unter intermolekularer CO-Übertragung leicht  $[\text{CpM}(\text{CO})_4][\text{BF}_4]$  [3a]. Die Umsetzung von  $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{OEt}_2)(\text{FBF}_3)$

mit Phosphanen ( $\text{PPh}_3$ , dppe) führt zu den bereits bekannten Komplexen  $[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{PPh}_3)_2]^+$  und  $[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{dppe})]^+$  [22]. Mit Acetylacetonat reagiert die Lewisäure " $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ " unter Bildung des bekannten Acetylacetonatkomplexes  $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{acac})$  [23].

### 3. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. -IR: Nicolet 5 ZDX. -NMR: Jeol FX 90 Q, Jeol GSX 270, Jeol EX 400. Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach (teilweise modifizierten) Literaturvorschriften synthetisiert:  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  [24],  $[(\eta^3\text{-allyl})\text{PdCl}]_2$  [25],  $(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}_2$  [26],  $\text{AsPh}_4[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2]$  [27].

#### 3.1. $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{OEt}_2)\text{FBF}_3$ (" $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ -Kation") [4]

170 mg (0.50 mmol)  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 65  $\mu\text{l}$  (0.5 mmol)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Nach 10 Min hat sich die " $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ "-Verbindung gebildet und kann direkt oder in einem anderen Lösungsmittel eingesetzt werden. Hierzu entfernt man das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i. Vak. und löst den farblosen öligen Rückstand in THF,  $\text{H}_3\text{CCN}$  oder  $\text{H}_2\text{O}$ . Das Kation liegt dann als Solvens-Komplex vor.

#### 3.2. $(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{FBF}_3)_2$ ( $(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}^{2+}$ -Dikation) [4]

214 mg (1.1 mmol)  $\text{AgBF}_4$  (bei 50°C i. Vak. getrocknet) und 414 mg (0.55 mmol)  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  werden unter Schutzgas eingewogen und 2 h bei 100°C i. Vak. getrocknet. Nach dem Abkühlen werden 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben und die entstehende Lösung 30 Min bei Raumtemp. gerührt. Es bildet sich sofort ein Niederschlag von  $\text{AgCl}$ , der durch Abdecken mit Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung geschützt wird. Nach dem Zentrifugieren wird die farblose Lösung für die weiteren Umsetzungen eingesetzt. Die Isolierung von  $(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{FBF}_3)_2$  wurde bereits beschrieben [4].

#### 3.3. $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Re}(\text{CO})_4$ (1)

0.21 mmol " $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ "-Komplex werden in  $\text{H}_2\text{O}$  hergestellt. Die saure wässrige Lösung wird mit 2 N NaOH weitgehend neutralisiert und 35 mg (0.21 mmol) Kaliumoxalat zugegeben. Es bildet sich sofort ein farblos flockiger Niederschlag, der abgetrennt, mehrmals mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über Sicapent i. Vak. getrocknet wird. Ausb.: 9 mg (12%). Zers. ab ca. 140°C. IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 2125 \text{ m}, 2015 \text{ s}, 2000 \text{ s}, 1930 \text{ s}, \text{sh}$ ;  $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 3160 \text{ m br cm}^{-1}$ . (Gef.: C, 16.18; H, 1.30.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{16}\text{Re}_2$  ber.: C, 15.88; H, 1.32 %. Molmasse 756.5).

#### 3.4. $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Re}(\text{CO})_4$ (2)

0.21 mmol " $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ "-Komplex werden in  $\text{H}_2\text{O}$  hergestellt. Der klaren Lösung werden 23 mg (21 mmol) Quadratsäure zugefügt. Die entstehende Suspension wird tropfenweise solange mit 2 N NaOH versetzt, bis sich die Quadratsäure löst und ein farblos Niederschlag entsteht. Dieser wird abgenutscht, mehrmals mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über Sicapent i. Vak. getrocknet. Ausb.: 16 mg (19%). Zers. ab etwa 150°C. IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 2124 \text{ m}, 2034 \text{ s}, 1992 \text{ s}, 1931 \text{ s}, \text{sh}$ ;  $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 3160 \text{ m, br cm}^{-1}$ . (Gef.: C, 18.57; H, 1.02.  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{16}\text{Re}_2$  ber.: C, 18.46; H, 1.02%. Molmasse 780.5).

#### 3.5. $[(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\alpha\text{-Aminosäureanion})][\text{BF}_4]$ (3 und 5)

Unter Schutzgas legt man 39 mg (0.20 mmol)  $\text{AgBF}_4$  in 5 ml absolutem Methylenchlorid vor, gibt 75 mg (0.10 mmol)  $(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{FBF}_3)_2$  zu und rührt ca. 30 Min. Anschließend werden 0.10 mmol des Aminosäureanions (hergestellt aus 0.10 mmol Aminosäure und 0.10 mmol Kalium-tert.-butanolat) in 1.5 ml Methanol (puriss.) zupipettiert. Nach 5 h Rühren wird der Niederschlag abzentrifugiert und die klare, blaßgelbe Lösung mit viel Hexan überschichtet. Die Produkte sind löslich in Methylenchlorid und Methanol und unlöslich in Wasser.

3:  $[(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{glycinato})][\text{BF}_4]$ : Klare, farblose Kristalle können in geringer Menge isoliert und IR-spektroskopisch charakterisiert werden. Ausb.: < 5%. IR (Nujol):  $\nu(\text{NH}) = 3335 \text{ w}, 3305 \text{ w}$ ;  $\nu(\text{CO}) = 2070 \text{ s}, 2013 \text{ s}$ ;  $\nu(\text{COO}_{\text{koord.}}) = 1681 \text{ s cm}^{-1}$ .

5:  $[(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{L-phenylalaninato})][\text{BF}_4]$ : Neben einem Harz scheiden sich farblose, säulenförmige Kristalle ab, die mechanisch isoliert und kurz i. Vak. getrocknet werden. Ausb.: 23 mg (25%). IR (Nujol):  $\nu(\text{NH}) = 3317 \text{ w}, 3280 \text{ w}$ ;  $\nu(\text{CO}) = 2073 \text{ s}, 2016 \text{ s}$ ;  $\nu(\text{COO}_{\text{koord.}}) = 1679 \text{ s cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270 MHz):  $\delta = 0.71$  (d, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 1.35 (m, br, 1H,  $\alpha\text{-H}$ ), 2.34 (d, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 2.89 (br, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 4.03 (br, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 6.60 (m, 2H, aryl-H); 7.2–7.8 (m, 33H, aryl-H).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109 MHz, ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , berechnet [11]):  $\delta = 23.73$  (d), 20.12 (d). (Gef.: C, 61.16; H, 4.41; N, 1.53.  $\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{BF}_4\text{NO}_4\text{P}_2\text{Ru}$  ber.: C, 60.53; H, 4.32; N, 1.50 %. Molmasse 932.7).

#### 3.6. $[(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{L-alaninato})][\text{BF}_4]$ (4)

Unter Schutzgas werden 226 mg (0.30 mmol)  $(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}_2$  und 134 mg (0.69 mmol)  $\text{AgBF}_4$  in 20 ml absolutem Methylenchlorid (über ausgeheiztem Aluminiumoxid getrocknet) zwei d gerührt. Der  $\text{AgCl}$ -Niederschlag wird abzentrifugiert. Von der abpipettierten Lösung gibt man 11 ml (0.15 mmol Ru-Komplex, wenn man 90% Ausbeute annimmt) zu 0.15 mmol Kalium-L-alaninat in 20 ml Methanol (puriss.). Die

Lösung des Aminosäureanions wurde aus L-Alanin und einem Äquivalent Kalium-tert-butanolat hergestellt. Nach 2 h Rühren wird der entstandene Niederschlag abgefrittet. Man läßt das Solvens an der Luft verdunsten und isoliert aus dem Rückstand eine kleine Menge blaßgelber, trüber Kristalle, die kurz im Vakuum getrocknet werden. Ausb.: 9 mg (7%). IR (Nujol):  $\nu(\text{NH}) = 3310$  w,  $3268$  w;  $\nu(\text{CO}) = 2066$  s,  $2006$  s;  $\nu(\text{COO}_{\text{koord.}}) = 1682$  s  $\text{cm}^{-1}$ . (Gef.: C, 56.44; H, 4.54; N, 1.83.  $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{NO}_4\text{P}_2\text{Ru}$  ber.: C, 57.49; H, 4.24; N 1.63%. Molmasse 856.6).

### 3.7. $[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{NC}-\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]$ (6)

0.5 mmol " $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ "-Komplex werden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hergestellt und mit 2 ml Acetonitril versetzt. Mit  $\text{Et}_2\text{O}$  wird nach 1 h ein farbloser Niederschlag gefällt, abzentrifugiert, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb.: 177 mg (76%). IR (Nujol):  $\nu(\text{CN}) = 2330$  w,  $2315$  w;  $\nu(\text{CO}) = 2162$  w,  $2140$  m,  $2040$  s,sh,  $2020$  s,  $2002$  s,  $1975$  s,  $1959$  s,sh;  $\nu(\text{BF}_4) = 1060$  s,br  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, 270 MHz):  $\delta = 2.66$  (s).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, 67.9 MHz):  $\delta = 3.6$  ( $\text{CH}_3$ ),  $126.5$  (CN),  $178.6$ ,  $182.1$ ,  $184.3$  (CO). (Gef.: C, 20.17; H, 1.23; N, 5.29.  $\text{C}_8\text{H}_6\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$  ber.: C, 20.57; H, 1.28; N, 5.99%. Molmasse 467.1).

### 3.8. $[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{NC}-\text{CH}_2-\text{COOEt})_2][\text{BF}_4]$ (7)

356 mg (0.5 mmol)  $[\text{PH}_4\text{As}][\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2]$  [27] in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden mit 140  $\mu\text{l}$  (1.0 mmol)  $\text{HBF}_4$ -Etherat versetzt. Nach 5 Min wird  $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{COOEt}$  im Überschuß (1.6 g) zugegeben und das entstehende  $[\text{PH}_4\text{As}][\text{BF}_4]$  mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gefällt. Aus dem gelben Zentrifugat wird das Dichlormethan im Vakuum entfernt und das Produkt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  als braunes Öl gefällt. Ausb.: 251 mg (82%). IR (pur):  $\nu(\text{CN}) = 2324$  w;  $\nu(\text{CO}) = 2136$  m,  $2046$  s,  $2020$  sh,  $1982$  s,br;  $\nu(\text{BF}_4) = 1060$  s,  $1030$  s,  $\nu(\text{CO}_{\text{Ester}}) = 1752$  s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta = 1.25$  (t, 3H, Me); 3.43, 4.04, 4.13 (jeweils s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 4.23 (m, 2H,  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67.9 MHz):  $\delta = 13.8$ ,  $13.9$  ( $\text{CH}_3$ ),  $24.6$ ,  $26.7$  ( $-\text{CH}_2-$ ),  $62.9$ ,  $63.3$  ( $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ),  $162.0$ ,  $163.0$  ( $-\text{CO}-$ ),  $176.4$ ,  $180.4$ ,  $182.5$  (Re-CO).

### 3.9. $[(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{NC}-\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]_2$ (8)

101 mg (0.11 mmol)  $(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{F}_3\text{BF}_3)_2$  werden in 5 ml Acetonitril gelöst und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet. Nach einigen Tagen isoliert man die großen, farblosen und luftstabilen Kristalle. Ausb.: 58 mg (54%). IR (Nujol):  $\nu(\text{CN}_{\text{koord.}}) = 2378$  vw,  $2360$  vw,br,  $2330$  w,  $2306$  w;  $\nu(\text{CN}_{\text{Solvat}}) = 2252$  vw;  $\nu(\text{CO}) = 2096$  s,  $2054$  s;  $\nu(\text{BF}_4) = 1065$  s, br  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta = 1.93$  (t, 6H,  $\text{MeCN}_{\text{koord.}}$ ,  $^5J_{\text{HP}} = 1.2$  Hz),  $2.01$  (s, 3H,  $\text{MeCN}_{\text{Solvat}}$ );  $7.5-7.7$  (m, 30H, Ph).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 109 MHz, ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 27.51$  (s).

(Gef.: C, 53.47; H, 3.81; N, 4.29.  $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  ber.: C, 4.01; H, 4.02; N, 4.29. Molmasse 978.4).

### 3.10. $[(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_2][\text{BF}_4]_2$ (9)

0.17 mmol des " $(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}^{2+}$ "-Komplexes werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hergestellt. Nach Zugabe von 45 mg (0.34 mmol)  $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$  wird ca. 15 h bei Raumtemp. gerührt und dann der farblose Niederschlag abzentrifugiert. Die überstehende Lösung tropft man in  $\text{Et}_2\text{O}$  ein, wäscht den Niederschlag mit THF, löst ihn in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und fällt erneut mit  $\text{Et}_2\text{O}$  aus. Das farblose Produkt wird i. Vak. getrocknet. Ausb.: 67 mg (35%). IR (Nujol):  $\nu(\text{CN}) = 2267$  s;  $\nu(\text{CO}) = 2114$  s,  $2076$  s;  $\nu(\text{BF}_4) = 1065$  s,br  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta = 3.88$ ,  $3.89$  (jeweils s, 6H, Me),  $6.94-7.31$  (AA'BB'-Spektrum,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , 8H),  $7.55-7.71$  (m, 30H, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.5 MHz):  $\delta = 56.2$  ( $\text{CH}_3$ ),  $97.8$ ,  $115.3$ ,  $127.0$ ,  $130.2$ ,  $130.7$ ,  $132.8$ ,  $133.7$ ,  $136.3$  (Aryl-C),  $165.9$  (CN),  $190.8$  (t,  $J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz, RuCO).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109 MHz):  $\delta = 27.58$  (Gef.: C, 54.36; H, 3.85; N, 2.38.  $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  ber.: C, 57.82; H, 3.96; N, 2.50%. Molmasse 1121.6).

### 3.11. $[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{CN}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3)_2][\text{BF}_4]$ (10)

0.5 mmol " $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ "-Komplex werden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hergestellt und mit 114 mg (1.3 mmol)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-NC}$  versetzt. Nach einigen Stunden wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und mit Pentan ein braunes Öl gefällt. Ausb.: 229 mg (83%). -IR (pur):  $\nu(\text{CN}) = 2230$  s,br;  $\nu(\text{CO}) = 2126$  s,  $2055$  sh,  $2020$  s,br,  $1955$  s,br;  $\nu(\text{BF}_4) = 1060$  s,br  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta = 0.93$  (t, 3H, Me),  $1.41$  (sext., 2H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ),  $1.76$  (quint., 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ),  $3.92$  (t, 1.5H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67.9 MHz):  $\delta = 13.0$  (Me),  $19.6$  ( $\gamma\text{-CH}_2$ ),  $30.1$  ( $\beta\text{-CH}_2$ ),  $45.0$  ( $\alpha\text{-CH}_2$ ),  $120.5$  (CN),  $177.2$ ,  $178.9$  (ReCO). (Gef.: C, 29.87; H, 3.88; N, 4.4.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$  ber.: C, 30.50; H, 3.30; N, 5.08%. Molmasse 551.3).

### 3.12. $[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{CN}-\text{CH}_2-\text{COOEt})_2][\text{BF}_4]$ (11)

0.5 mmol " $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ "-Komplex werden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hergestellt und mit 124 mg (1.1 mmol)  $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{COOEt}$  versetzt. Nach ungefähr 12 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und das Produkt als braunes Öl mit Pentan gefällt. Ausb.: 284 mg (93%). IR (pur):  $\nu(\text{CN}) = 2239$  s,br;  $\nu(\text{CO}) = 2129$  s,  $2060$  s,  $2033$  s,br;  $\nu(\text{COOR}) = 1753$  s;  $\nu(\text{BF}_4) = 1060$  s,br  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta = 1.32$  (t, 3H, Me),  $4.29$  (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ),  $4.83$  (s, 1.4 H,  $\text{NCH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67.9 MHz):  $\delta = 13.7$  (Me),  $46.4$  ( $\text{CH}_2$ ),  $63.0$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $125.6$  (CN),  $163.4$  (CO),  $176.8$ ,  $178.5$  (ReCO). (Gef.: C, 26.90, H,

2.70; N, 4.68.  $C_{14}H_{14}BF_4N_2O_8Re$  ber.: C, 27.51; H, 2.31; N, 4.58%. Molmasse 551.3).

### 3.13. $[(OC)_2(PPh_3)_2Ru(CN-CH_2-COOEt)_2][BF_4]_2$ (12)

0.32 mmol des " $(OC)_2(PPh_3)_2Ru^{2+}$ "-Komplexes werden in 10 ml  $CH_2Cl_2$  hergestellt. Nach ca. 15 h wird bei Raumtemp. mit einem Überschuß an  $CN-CH_2-COOEt$  gerührt. Aus der orangefarbenen Lösung wird i. Vak. das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit  $Et_2O$  gewaschen und mit THF extrahiert. Die THF-Lösung wird in  $Et_2O$  eingetropft und der farblose Niederschlag i. Vak. getrocknet. Ausb.: 52 mg (15%). IR (Nujol):  $\nu(CN) = 2270$  m, 2253 m;  $\nu(CO) = 2118$  s, 2092 s;  $\nu(COOR) = 1761$  s, 1752 s;  $\nu(BF_4) = 1052$  s, br  $cm^{-1}$ .  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ , 270 MHz):  $\delta = 1.10$  (t, 6H, Me), 4.03 (q, 4H,  $OCH_2$ ), 4.36 (s, 4H,  $NCH_2$ ), 7.62–7.79 (m, 30H, Ph).  $^{13}C-NMR$  ( $CD_2Cl_2$ , 100.5 MHz):  $\delta = 13.8$  (Me), 47.3 ( $NCH_2$ ), 63.4 ( $OCH_2$ ), 129.3 (CN), 129.3, 130.0, 132.8, 133.6 (Ph), 162.4 (CO), 187.5 (t, RuCO).  $^{31}P-NMR$  ( $CD_2Cl_2$ , 109 MHz):  $\delta = 23.96$ . (Gef.: C, 52.13; H, 4.24; N, 3.09.  $C_{48}H_{44}B_2F_8N_2O_6P_2Ru$  ber.: C, 53.30; H, 4.11; N, 2.59%. Molmasse 1081.6).

### 3.14. $[(OC)_2(PPh_3)_2Ru(CN-C_6H_{11})_2][BF_4]_2$ (13)

0.29 mmol des " $(OC)_2(PPh_3)_2Ru^{2+}$ "-Komplexes werden in 10 ml  $CH_2Cl_2$  hergestellt. Nach ca. 15 h wird bei Raumtemp. mit einem Überschuß an Isonitril gerührt, wobei aus der gelben Lösung ein farbloser Niederschlag ausfällt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit  $Et_2O$  und  $CH_2Cl_2$  gewaschen und das farblose Pulver i. Vak. getrocknet. Ausb.: 65 mg (21%). IR (Nujol):  $\nu(CN) = 2251$  m, 2235 m;  $\nu(CO) = 2118$  s, 2092 s;  $\nu(BF_4) = 1058$  s, br  $cm^{-1}$ . (Gef.: C, 55.18; H, 4.63; N, 2.52.  $C_{52}H_{52}B_2F_8N_2O_2P_2Ru$  ber.: C, 58.17; H, 4.89; N, 2.61%. Molmasse 1073.7).

### 3.15. $[(OC)_4Re(Ph-S-CH_2-S-Ph)][BF_4]$ (14)

0.5 mmol " $Re(CO)_4^+$ "-Komplex werden in  $CH_2Cl_2$  hergestellt und mit 116 mg (0.5 mmol)  $Ph-S-CH_2-S-Ph$  versetzt. Nach 3 d wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der fast farblose Rückstand mit  $Et_2O$  gewaschen. Trocknen i. Vak. liefert einen weißen, öligen Schaum, der an Luft sofort zerfließt. Ausb.: 275 mg (89%). IR (pur):  $\nu(CO) = 2119$  m, 2018 s, sh, 1946 s, sh, 1920 sh;  $\nu(BF_4) = 1072$  s, 1027 s;  $\nu(CH_{aromat.}) = 3060$  w, br;  $\nu(CH_{aliph.}) = 2975$  m, 2928 w, 2865 w  $cm^{-1}$ .  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ , 60 MHz):  $\delta = 4.83$  (s, 2H,  $CH_2Me$ ), 7.33 (m, 10H, Ph).

### 3.16. $[(OC)_4Re(HO-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-OH)][BF_4]$ (15)

0.5 mmol " $Re(CO)_4^+$ "-Komplex werden in  $CH_2Cl_2$  hergestellt und mit 91 mg (0.5 mmol)  $HO(CH_2)_2-S-$

$(CH_2)_2-S-(CH_2)_2OH$  versetzt. Nach 3 d wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit THF extrahiert. Überschichten mit Pentan liefert federartige Kristallbüschel, die an Luft sofort zerfließen. Ausb.: 187 mg (70%). IR (Nujol):  $\nu(CO) = 2126$  m, 2040 sh, 2018 s, 1966 s;  $\nu(BF_4) = 1071$  s, br;  $\nu(OH) = 3530$  m, br  $cm^{-1}$ .  $^1H-NMR$  ( $[D_6]Aceton$ , 60 MHz):  $\delta = 3.57$  (m, 8H), 3.95 (m, 4H). (Gef.: C, 21.30; H, 2.54; S, 11.73.  $C_{10}H_{14}BF_4O_6ReS_2$  ber.: C, 21.17; H, 2.49; S, 11.30%. Molmasse 567.4).

### 3.17. $[(OC)_2(PPh_3)_2Ru(acac)][BF_4]$ (16)

0.23 mmol des " $(OC)_2(PPh_3)_2Ru^{2+}$ "-Komplexes werden in 10 ml  $CH_2Cl_2$  hergestellt. Die auf  $-78^\circ C$  gekühlte Lösung wird mit einem Überschuß Acetylaceton 30 Min gerührt. Nach dem Auftauen wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen. Die entstehende Lösung wird in  $Et_2O$  eingetropft, wobei sich ein gelblicher Niederschlag bildet. Ausb.: 142 mg (71%). IR (Nujol):  $\nu(CO) = 2111$  m, 2005 s, 1987 s, 1942 s;  $\nu(CO_{acac}) = 1586$  m, 1522  $cm^{-1}$ .  $^1H-NMR$  ( $CD_2Cl_2$ , 270 MHz):  $\delta = 1.45$  (s, 6H, Me), 4.39 (s, 1H, CH), 7.41–7.80 (m, 30H, Ph).  $^{13}C-NMR$  ( $CD_2Cl_2$ , 67.9 MHz):  $\delta = 27.8$  (Me), 101.0 (CH), 128.0 (t), 129.5 (t), 132.2 (s), 134.0 (t, Ph), 188.7 (–CO–), 195.5 (t, RuCO).  $^{31}P-NMR$  ( $CD_2Cl_2$ , 109 MHz):  $\delta = 24.31$ . (Gef.: C, 58.60; H, 4.36.  $C_{43}H_{37}BF_4O_4P_2Ru$  ber.: C, 59.52; H, 4.32%. Molmasse 867.6).

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlichster Dank für großzügige Förderung. Herr Dr. Burkhard Niemer danken wir für wertvolle Mitarbeit.

## Literatur

- 1 E. Fritsch, K. Polborn, C. Robl, K. Sünkel und W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 (a) G.A. Lawrance, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 17; (b) W. Beck und K. Sünkel, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1405; (c) St.H. Strauss, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 927.
- 3 (a) W. Beck und K. Schloter, *Z. Naturforsch., Teil B*, 33 (1978) 1214; K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 187; (b) J.M. Fernandez und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 8 (1989) 207; (c) T.D. Newbound, M.R. Colman, M.M. Miller, G.P. Wulfsberg, O.P. Anderson und S.H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3762; (d) M.R. Colman, T.D. Newbound, L.J. Marshall, M.D. Noirot, M.M. Miller, G.P. Wulfsberg, J.S. Frye, O.P. Anderson und S.H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2349; (e) M. Braun und J.M. Waters, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2442; R.J. Kulawiec und R.H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, 99 (1990) 89.
- 4 R. Krämer, E. Lippmann, K. Noisternig, M. Steimann, U. Nagel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 927.
- 5 P.W. Blosser, J.C. Gallucci und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 2376.

- 6 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3830.
- 7 D.J. Darensbourg, J.A. Chojnacki und J.H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 3428.
- 8 R. Krämer, M. Maurus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, b. Wagner und W. Beck, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1969 und dort zit. Literatur.
- 9 W.S. Sheldrick und R. Exner, *Inorg. Chim. Acta*, 175 (1990) 261; 195 (1992) 1.
- 10 S. Shinoda, N. Inoue, K. Takita und Y. Saito, *Inorg. Chim. Acta*, 65 (1982) L21.
- 11 R.G. Ball, B.R. James, J. Trotter und D.K.W. Wang, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1979) 460.
- 12 M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, S. 269, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984; H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- 13 J.K.P. Ariyaratne und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2976.
- 14 W. Hieber und L. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 287 (1956) 214.
- 15 M. Freni und P. Romiti, *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) 241.
- 16 P.M. Treichel und J.P. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) 39.
- 17 P. Steil, U. Nagel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 111.
- 18 K. Sünkel, A. Blum, K. Polborn und E. Lippmann, *Chem. Ber.*, 123 (1989) 1227.
- 19 K. Natarajan und U. Agarwala, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 14 (1978) 7.
- 20 M.A.M. Queiros und S.D. Robinson, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 310.
- 21 G. Dolcetti und J.R. Norton, *Inorg. Synth.*, 16 (1976) 35; E.W. Abel, G.B. Hargreaves und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3149.
- 22 T. Kruck, M. Höfler und M. Noack, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1153; T. Kruck und M. Noack, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3028; T. Kruck und M. Höfler, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3035; E.W. Abel und S.P. Tyfield, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4627.
- 23 M.C. Fredette und C.J.L. Lock, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 2481.
- 24 W. Hieber und G. Braun, *Z. Naturforsch., Teil 14* (1959) 132; W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 106.
- 25 Y. Tatsuno, T. Yoshida und S. Otsuka, *Inorg. Synth.* 19 (1979) 220.
- 26 T.A. Stephenson und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 945.
- 27 G.F. Warnock, L.C. Moodie und J.E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2131.