

# Übergangsmetall-substituierte Diphosphene XXXVI. $\star$ Cyclopropanierung der P=P-Bindung in den [3 + 2]-Cycloaddukten aus Metallodiphosphenen und Hexafluoracetone, ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(CO)M-P(=PMes<sup>\*</sup>)OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(O) (M = Fe; R<sub>5</sub> = Me<sub>4</sub>Et) (M = Ru; R<sub>5</sub> = Me<sub>5</sub>)

Lothar Weber <sup>\*</sup>, Hanns Misiak

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Deutschland

Eingegangen den 14. November 1994; in revidierter Form den 5. Januar 1995

## Abstract

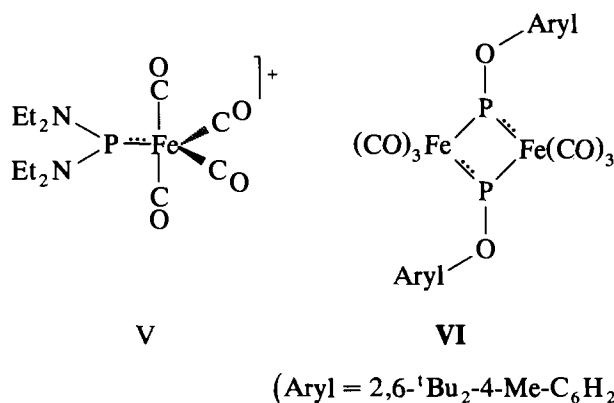
The [3 + 2] cycloadducts ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(CO)M-P(=PMes<sup>\*</sup>)OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(O) (M = Fe, R<sub>5</sub> = Me<sub>4</sub>Et (**IIIb**)) (M = Ru; R<sub>5</sub> = Me<sub>5</sub> (**IVa**)) and diazomethane undergo a [2 + 1]-cycloaddition at the P=P bond to afford the spiro compounds ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(CO)M-P-CH<sub>2</sub>-P-(Mes<sup>\*</sup>)OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=O (**VII** and **VIII**).

**Keywords:** Metallodiphosphene; Hexafluoroacetone adducts; Diazomethane

## 1. Einleitung

Wir berichteten kürzlich über Cycloadditionen von Metallodiphosphenen ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>M-P=P-Mes<sup>\*</sup> (M = Fe (**I**) oder Ru (**II**); Mes<sup>\*</sup> = 2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) [2] mit wasserfreiem Hexafluoracetone [3], wobei zunächst die Metalloheterocyclen ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(CO)M-P(=PMes<sup>\*</sup>)OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C=O (M = Fe (**III**) oder Ru (**IV**)) entstehen. Mittels Röntgenstrukturanalyse wurde für **IIIa** (R = Me) ein sehr kurzer Fe-P-Abstand (2.084(4) Å) gemessen, der gut mit den entsprechenden Fe-P-Bindungslängen im Metallophosphonium-Ion **V** (Durchschnitt, 2.10(5) Å) [4] oder im 1,3-Diferra-2,4-diphosphacyclobutadien **VI** (2.112(1) und 2.202(1) Å) [5]

vergleichbar ist und auf FeP-Mehrfachbindungsanteile hinweist:



Da Cyclopropanierungsprozesse sowohl an den M=P-Doppelbindungen in Phosphoniumkomplexen [6–8] als auch an den P=P-Bindungen von Diphosphenen [9–12] bekannt sind, haben wir uns gefragt, welche der in **IIIb** (C<sub>5</sub>R<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et) und **IVa** (R = Me) vor-

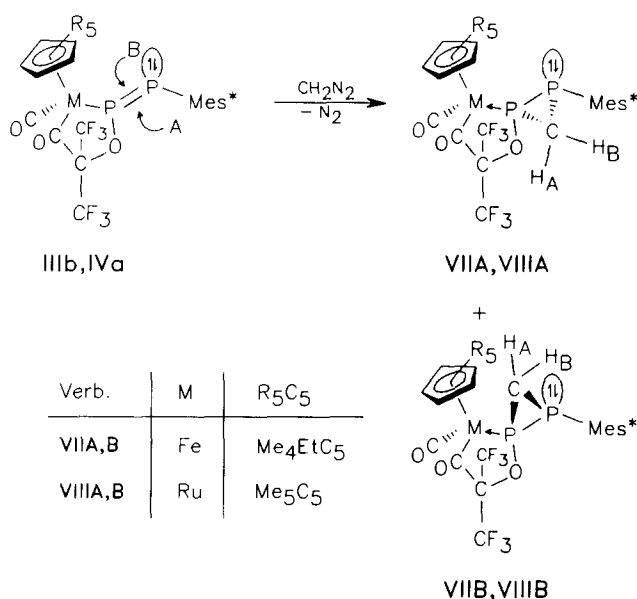
<sup>\*</sup> XXXV. Mitteilung, siehe [1].

<sup>\*</sup> Corresponding author.

liegenden Mehrfachbindungen von Diazoalkanen angegriffen wird.

## 2. Präparative Ergebnisse und Spektren

Die Metallaheterocyklen **IIIb** und **IVa** reagieren mit überschüssigem Diazomethan in Ether zu den gelben Spiroverbindungen **VII** und **VIII** in 60 bzw. 65% Ausbeute. Laut  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren liegen beide Produkte als Isomergemische im Verhältnis **VIIA**: **VIIb** bzw. **VIIIA**: **VIIIB** = 3:1 vor. Konstitution und Konfiguration der Produkte **VII** und **VIII** wurden aus Elementaranalysen und spektroskopischen Daten hergeleitet:



Die protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **VII** und **VIII** zeigen jeweils zwei Signalgruppen im Verhältnis 3:1. Im Vergleich zu den Edukten **IIIb** ( $\delta(\text{P}-\text{Fe}) = 483.6$  (d) ppm;  $\delta(\text{P}-\text{Mes}^*) = 181.8$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 634.0$  Hz) ppm) und **IVa** ( $\delta(\text{P}-\text{Ru}) = 451.7$  (d) ppm;  $\delta(\text{P}-\text{Mes}^*) = 167.0$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 638.6$  Hz) ppm) sind die Resonanzen in den Produkten kräftig zu hohem Feld verschoben, wobei die PP-Kopplungen um 364–386 Hz abnehmen. Dieser Befund ist nur mit einer Diphosphiran-Struktur vereinbar [11]. Dem Hauptprodukt **VIIA** wird für das metallierte Phosphoratomb ein Dublett bei  $\delta$  145.0 ( $^1J_{\text{PP}} = 248.0$  Hz) ppm zugeordnet. Das entsprechende Signal für das arylierte Phosphoratomb ( $\delta = -162.2$  ppm) ist durch eine zusätzliche PH-Kopplung von 24.9 Hz zu einem Doppeldublett aufgespalten. Das Nebenprodukt **VIIB** absorbiert bei  $\delta = 131.8$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 270.0$  Hz, P-Fe) ppm und  $\delta = -151.0$  (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 270.0$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 29.8$  Hz P-Mes $^*$ ) ppm. Vergleichbares gilt für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen von **VIIIA** ( $\delta(\text{P}-\text{Ru}) = 117.9$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 259.5$  Hz) ppm;

$\delta(\text{P}-\text{Mes}^*) = -157.9$  (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 259.5$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 27.1$  Hz) ppm).

In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Produkte **VIIA** und **VIIIA** (die Signale für die Nebenprodukte **VIIb** und **VIIIB** konnten nicht zweifelsfrei lokalisiert werden) sind die Resonanzen der terminalen CO-Liganden relativ zu jenen in **IIIb** ( $\delta = 213.5$  (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 22.0$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 5.0$  Hz) ppm) und **IVa** ( $\delta = 200.7$ , (d,  $^2J_{\text{PC}} = 21.3$  Hz) ppm) um 3.8 bzw. 3.0 ppm zu tiefem Feld verschoben, was auf ein größeres  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptorverhältnis des Organophosphorliganden in **VII** und **VIII** hindeutet. Demgegenüber erfahren die Resonanzen der acylischen CO-Gruppen beim Übergang von **IIIb** ( $\delta = 236.4$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14.0$  Hz) ppm) nach **VII** bzw. von **IVa** ( $\delta = 242.3$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.2$  Hz) ppm) nach **VIII** keine nennenswerte Lageverschiebung. Ähnliches gilt für die Kopplungen  $^2J_{\text{PC}}$  zu den CO-Liganden in allen vier Verbindungen. Das C-Atom des Dreirings wird als Pseudotriplett bei  $\delta = 20.3$  ( $^1J_{\text{PC}} = 19.6$  Hz) ppm (**VII**) bzw. bei  $\delta = 19.2$  ( $^1J_{\text{PC}} = 18.5$  Hz) ppm (**VIII**) beobachtet. Hier bietet sich der Vergleich mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P-CH}_2\text{-P-Mes}^*$  an, wo dem Ringkohlenstoffatom ein Doppeldublett bei  $\delta = 23.03$  ( $^1J_{\text{PC}} = 48.6, 59.8$  Hz) ppm zugeordnet wurde [11]. Die Kohlenstoffatome der CF<sub>3</sub>-Gruppen konnten nicht lokalisiert werden.

Für die Fluoratome der chemisch und magnetisch verschiedenen CF<sub>3</sub>-Gruppen in **VIIA**, **VIIb**, **VIIIA** und **VIIIB** werden Quartetts im Bereich von  $\delta = -69.6$  bis  $-71.4$  ( $^4J_{\text{FF}} = 7.2\text{--}7.5$  Hz) ppm gemessen. Auch hier wird das Isomerenverhältnis A : B von 3 : 1 bestätigt.

Für die Methylenprotonen im Diphosphiran-Fragment werden in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **VIIA**, **VIIb**, und **VIIIA**, **VIIIB** Multipletts im Bereich von  $\delta = 1.69\text{--}2.12$  ppm beobachtet, die aufgrund von Signalüberlagerungen und vielfältigen Kopplungen bisher nicht näher analysiert werden konnten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **VIIIA** kann das Signal für H<sub>A</sub>, welches zum freien Elektronenpaar am arylierten Phosphor hin orientiert ist, unter Vorbehalt als Dublett von Dublett von Multipletts beschrieben werden ( $\delta = 1.92$  ( $^2J_{\text{PH}} = 28$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 13$  Hz) ppm). Die  $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung findet sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des arylierten Phosphoratoms wieder.

Im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich der IR-Spektren von **VII** und **VIII** wird jeweils eine intensive Bande bei  $\nu = 1957$  bzw.  $1965$   $\text{cm}^{-1}$  gemessen, die relativ zu den CO-Valenzschwingungen in **IIIb** und **IVa** ( $\nu = 1958$  bzw.  $1983$   $\text{cm}^{-1}$ ) zu längeren Wellen verschoben ist und die im Vergleich zu den Edukten angewachsene Donorkapazität des Organophosphorliganden unterstreicht. Auch die Banden für die Valenzschwingungen der acylischen Carbonylgruppen erfahren langwellige Verschiebungen von  $\nu = 1656$   $\text{cm}^{-1}$  in **IIIb** auf  $1636$   $\text{cm}^{-1}$  in **VII** bzw. von  $\nu = 1666$   $\text{cm}^{-1}$  in **IVa** auf  $1647$   $\text{cm}^{-1}$  in **VIII**.

In den Komplexen **VII** und **VIII** fungiert ein [1'-Oxa-2,2'-bis(trifluormethyl)propionyl]diphosphiran als

$\eta^2(\text{P,C})$ -Ligand gegenüber einem  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})\text{M}$ -Fragment. Ein solches Ligandensystem ist unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden. Das Entstehen zweier diastereomerer Cyclopropanierungsprodukte läßt sich wie folgt plausibel machen. Die chiralen Edukte **IIIb** und **IVa** liegen aufgrund des asymmetrisch substituierten Metallatoms als Racemat vor. Die Methylengruppe kann die P=P-Bindung zum einen von der sterisch weniger abgeschirmten Seite des terminalen CO-Liganden (**A**) oder alternativ von der dem  $\eta^5$ -Ring benachbarten Seite (**B**) angreifen. Da die bisher bekannten Cyclopropanierungen unter Retention an der P=P-Bindung verlaufen sind [11], postulieren wir für die Produkte **VII** und **VIII** ebenfalls die *trans*-Orientierung von Metallzentrum und Arylrest. Bei der Cycloaddition wurden an den P-Atomen, abhängig voneinander, zwei neue stereogene Zentren geschaffen. In den Isomeren **A** haben diese die *S,S*-Konfiguration, während sie in **B** *R,R*-konfiguriert sind. Die Isomeren **VIIA** und **VIIIA** sind jeweils *R,S,S*- und *S,R,R*-Enantiomerenpaare. Die Verbindungen **VIIb** und **VIIIb** sind demzufolge die *R,R,R*- und *S,S,S*-Stereoisomeren.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas in absolut wasserfreiem Solventien durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $22^\circ\text{C}$  mit einem Bruker-AM-300-Spektrometer registriert (Standards: tetramethylsilane ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ) und 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ )).

#### 3.1. Darstellung von VII

Eine Lösung von 0.14 g (0.19 mmol) **IIIb** [3] in 5 ml Ether wird bei  $+5^\circ\text{C}$  mit 0.4 ml einer frisch hergestellten etherischen 1 M Diazomethanlösung (0.4 mmol) versetzt. Nach 12 stündigem Rühren bei  $+5^\circ\text{C}$  wird im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in ca 10 ml *n*-Pentan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf 3 ml eingengt und eine Woche bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Hierbei fallen 0.09 g (60%) des Isomeregemisches von **VII** als hellgelber Feststoff aus.

Anal. Gef.: C, 56.16; H, 6.80.  $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{FeO}_3\text{P}_2$  (748.55) ber.: C, 56.16; H, 6.46%.

IR (KBr):  $\nu$  1957 vs ( $\nu(\text{CO}_{\text{term}})$ ), 1636 s, br ( $\nu(\text{CO}_{\text{acyl}})$ ), 1278 m, 1265 m, 1207 s, 1199 s, 1117 m, 956 m, 823 m, 807 m, 695 m, 645 m, 545  $\text{cm}^{-1}$ .

Massenspektroskopie (MS)/CI:  $m/e$  749 ( $\text{M}^+$ ), 721 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 583 ( $\text{M}^+ - \text{HFA}$ ).

**Isomer A:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.70 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.29 (s, 9H, *p*-tBu), 1.41 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{Me}$ ), 1.44 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{Me}$ ), 1.47 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{Me}$ ), 1.51 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{Me}$ ), 1.61 (s, 9H, *o*-tBu), 1.75 (s, 9H, *o*-tBu), 1.96 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.98 (m, 1H,

$\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ ), 2.12 (m, 1H,  $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ ), 7.30 (s, br, 1H, *m*-H-Aryl), 7.43 (s, br, 1H, *m*-H-Aryl) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  9.2 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 14.2 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 18.2 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20.3 ("t",  $^1J_{\text{PC}} = 19.6$  Hz,  $\text{P}_2\text{C}$ ), 31.1 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.9 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.6 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.8 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 39.4 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 95.2 s und 95.8 (s, C(3),(4) (Cp)), 96.6 s und 96.8 (s, C(2),(5) (Cp)), 100.4 (s, C(1) (Cp)), 121.1 (s, *p*-C-Aryl), 149.9 (s, *o*-C-Aryl), 155.9 (s, *o*-C-Aryl), 158.4 (m, *i*-C-Aryl), 217.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 20$  Hz,  $\text{FeCO}_{\text{term}}$ ), 237.0 (s,  $\text{FeCO}_{\text{acyl}}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  145.0 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 248.0$  Hz, 1P, PFe),  $-162.2$  (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 248.0$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 24.9$  Hz, 1P, P-Mes<sup>+</sup>) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$   $-69.7$  (q,  $^4J_{\text{FF}} = 7.3$  Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-71.4$  (q,  $^4J_{\text{FF}} = 7.3$  Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

**Isomer B:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.80 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.27 (s, 9H, *p*-tBu), 1.41 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{Me}$ ), 1.44 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{Me}$ ), 1.46 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{Me}$ ), 1.49 (s, 9H, *o*-tBu), 1.51 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{Me}$ ), 1.70 (s, 9H, *o*-tBu), 1.98 (m, 1H,  $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ ), 2.02 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.12 (m, 1H,  $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ ), 7.22 (s, br, 1H, *m*-H-Aryl), 7.40 (s, br, 1H, *m*-H-Aryl) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  131.8 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 270.0$  Hz, 1P, PFe),  $-151.0$  (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 270.0$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 29.8$  Hz, 1P, P-Mes<sup>+</sup>) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$   $-69.6$  (q,  $^4J_{\text{FF}} = 7.5$  Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-71.3$  (q,  $^4J_{\text{FF}} = 7.5$  Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

#### 3.2. Darstellung von VIII

Analog zur Darstellung von **VII** tropft man zur etherischen Lösung von 0.12 g (0.16 mmol) **IVa** [3] 0.5 ml einer frisch bereiteten etherischen 1 M Diazomethanlösung (0.5 mmol), wobei 0.08 g (65%) des Isomeregemisches von **VIII** als hellgelbes Pulver erhalten werden.

Anal. Gef.: C, 52.05; H, 5.91.  $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$  (779.72) ber.: C, 52.37; H, 5.95%.

IR (KBr):  $\nu$  1965 vs ( $\nu(\text{CO}_{\text{term}})$ ), 1647 s, br ( $\nu(\text{CO}_{\text{acyl}})$ ), 1280 m, 1265 m, 1208 s, 1200 s, 1117 m, 957 m, 825 m, 811 m, 699 m, 506  $\text{cm}^{-1}$ .

MS/CI:  $m/e$  779 [ $\text{M}^+(\text{^{102}Ru})$ ], 723 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 666 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{tBu}$ ).

**Isomer A:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.29 (s, 9H, *p*-tBu), 1.53 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.60 (s, 9H, *o*-tBu), 1.75 (s, 9H, *o*-tBu), 1.92 (ddm,  $^2J_{\text{PH}} = 28$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 13$  Hz, 1H,  $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ ), 2.09 (m, 1H,  $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ ), 7.31 (s, br, 1H, *m*-H-Aryl), 7.43 (s, br, 1H, *m*-H-Aryl) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  9.6 [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 19.2 ("t",  $^1J_{\text{PC}} = 18.5$  Hz,  $\text{P}_2\text{C}$ ), 31.1 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.8 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.7 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.6 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 39.4 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 100.0 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 121.2 (s, *p*-C-Aryl), 125.8 (s, *m*-C-Aryl), 150.8 (s, *o*-C-Aryl), 155.8 (m, *o*-C-Aryl), 158.5 (m, *i*-C-Aryl), 203.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 23.3$  Hz,  $\text{RuCO}_{\text{term}}$ ), 243.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 11.2$  Hz,  $\text{RuCO}_{\text{acyl}}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  117.9 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 259.5$  Hz, 1P, PRu),  $-157.9$  (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 259.5$  Hz,  $^2J_{\text{HP}} = 27.6$  Hz, 1P, P-Mes\*) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$   $-69.6$  (q,  $^4J_{\text{FF}} = 7.2$  Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-71.3$  (q,  $^4J_{\text{FF}} = 7.2$  Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

**Isomer B:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.28 (s, 9H, *p*-tBu), 1.52 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.68 (s, 9H, *o*-tBu), 1.72 (s, 9H, *o*-tBu), 1.92 (m, 1H,  $\text{CH}_A\text{H}_B$ ), 2.09 (m, 1H,  $\text{CH}_A\text{H}_B$ ), 7.30 (s, br, 1H, *m*-H-Aryl), 7.39 (s, br, 1H, *m*-H-Aryl) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  111.2 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 273.0$  Hz, 1P, PRu),  $-155.5$  (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 273.0$  Hz,  $^2J_{\text{HP}} = 27.1$  Hz, 1P, P-Mes\*) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$   $-69.2$  (q,  $^4J_{\text{FF}} = 7.3$  Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-71.2$  (q,  $^4J_{\text{FF}} = 7.3$  Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, der Degussa AG, Hanau, sowie der BASF AG, Ludwigshafen für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- [1] L. Weber, S. Buchwald, D. Lentz, O. Stamm, D. Preugschat und R. Marschall, *Organometallics*, 13 (1994) 4406.
- [2] L. Weber, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 1839.
- [3] L. Weber, H. Misiak, S. Buchwald, H.-G. Stammler und B. Neumann, *Organometallics*, 13 (1994) 2194.
- [4] A.H. Cowley, R.A. Kemp, E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin und M.D. Walkinshaw, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C19.
- [5] R.A. Bartlett, H.V.R. Dias, K.M. Flynn, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5699.
- [6] W. Malisch, K. Jörg, U. Hofmockel, M. Schmeuser, R. Schemm und W.S. Sheldrick, *Phosphorus Sulfur*, 30 (1987) 205.
- [7] H. Lang und M. Leise, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) C4.
- [8] L. Weber, T. Matzke und R. Boese, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 739.
- [9] E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek und W.W. Schoeller, *Phosphorus Sulfur*, 18 (1983) 35.
- [10] (a) J. Bellan, G. Etemad-Moghadam, G. Payard und M. Koenig, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 1145; (b) G. Etemad-Moghadam, J. Bellan, C. Tachon und M. Koenig, *Tetrahedron*, 43 (1987) 1793.
- [11] L. Weber, E. Lücke und R. Boese, *Organometallics*, 7 (1988) 978.
- [12] M. Gouygou, C. Tachon, R. El Quatib, O. Ramarijaona, G. Etemad-Moghadam und M. Koenig, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 177.