Synthese und Reaktionen von oktaedrischen Boranatoruthenium(II)-Komplexen

Synthesis and Reactions of Octahedral Boranatoruthenium(II) Complexes

Walter Kohlmann, Helmut Werner*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-97074 Würzburg

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **48b**, 1499–1511 (1993); eingegangen am 15. Juni 1993

Boranato Ruthenium Complexes, Hydride, Alkenyl and Alkynyl Groups, Ancillary Ligands, Insertion Reactions

The boranato(hydrido) ruthenium(II) complex *mer*-[RuH(η^2 -H₂BH₂)(PMe₃)₃] (**4**) is prepared from *trans*-[RuCl₂(PMe₃)₄], NaBH₄ and methanol. Compound **4** reacts with CO/NEt₃, PMe₃, HON=CHCH₃ and CH₃OH/H₂ by elimination of BH₃ to give the octahedral complexes *cis/mer*-[RuH₂(CO)(PMe₃)₃] (**5**), *cis*-[RuH₂(PMe₃)₄] (**2**), *mer*-[RuH(η^2 -ON=CHCH₃)(PMe₃)₃] (**6**) and *cis/mer*-[RuH₂(η^2 -H₂)(PMe₃)₃] (**7**), respectively. The reaction of **4** with alkynes HC≡CR (R = H, Me, Ph, *t*Bu) and RC≡CCO₂Me (R = Me, CO₂Me) leads to the formation of the insertion products *mer*-[Ru(*E*-CH=CHR)(η^2 -H₂BH₂)(PMe₃)₃] (**9, 10a, 11, 12**), *mer*-[Ru(CMe=CH₂)(η^2 -H₂BH₂)(PMe₃)₃] (**10b**), *mer*-[Ru(C(CO₂Me)=CHC(OMe)=O)(η^1 -HBH₃)(PMe₃)₃] (**14**) and *mer*-[Ru(CMe=CHCO₂Me)(η^2 -H₂BH₂)(PMe₃)₃] (**15**). From **4** and HC≡CCO₂Me, the alkynyl ruthenium(II) compound *mer*-[Ru(C≡CCO₂Me)(η^2 -H₂BH₂)(PMe₃)₃] (**13**) is obtained. The alkenyl complex **11** (R = Ph) reacts with phenylacetylene in the molar ratio 1:1 to give *mer*-[Ru(C≡CPh)(η^2 -H₂BH₂)(PMe₃)₃] (**16**) whereas with excess PhC≡CH the bis(alkynyl) compound *trans*-[Ru(C≡CPh)₂(PMe₃)₄] (**17**) is formed. Treatment of **11** with 2 equivalents of PMe₃ affords *cis*-[RuH(*E*-CH=CHPh)(PMe₃)₄] (**20**) which reacts with CHCl₃ to yield an isomeric mixture of *cis/trans*-[RuCl(*E*-CH=CHPh)(PMe₃)₄] (**22a, b**). Attempts to prepare the vinylidene ruthenium(O) complex [Ru(=C=CHPh)(PMe₃)₄] by HCl elimination from **22a** failed.

Bei Versuchen zur Darstellung von [Ru(PMe₃)₅], dem PMe₃-Analogon von [Ru(CO)₅], hatten wir vor einigen Jahren die um ein PMe₃-Molekül ärmere Verbindung [RuH(η^2 -CH₂PMe₂)(PMe₃)₃] (**1**) isoliert [1, 2]. Wir fanden außerdem, daß der in **1** vorliegende RuCH₂PMe₂-Dreiring sich durch Protonendonoren sehr leicht öffnen läßt und bei den Reaktionen von **1** z. B. mit HCl, HBr oder CF₃CO₂H praktisch quantitativ die *cis*-konfigurierten Ruthenium(II)-Komplexe [RuX₂(PMe₃)₄] entstehen [2]. Mit Methanol reagiert **1** ebenfalls sehr rasch, wobei sich die erstmals von Wilkinson beschriebene [3] Dihydrido-Verbindung *cis*-[RuH₂(PMe₃)₄] (**2**) bildet [2].

Den Anlaß zu den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen gab der Wunsch, den Komplex **2** durch Umsetzung der leicht zugänglichen Ausgangsverbindung *trans*-[RuCl₂(PMe₃)₄] (**3**) mit NaBH₄ herzustellen. Wir hatten schon früher ge-

zeigt, daß der für C–H-Aktivierungsreaktionen [4] verwendete Arendihydridoruthenium(II)-Komplex [C₆Me₆RuH₂(PMe₃)] aus [C₆Me₆RuCl₂(PMe₃)], NaBH₄ und Methanol mit ca. 90% Ausbeute entsteht [5]. Bei der Übertragung dieser Synthesemethode auf **3** als Startsubstanz stellten wir fest, daß die Reaktion mit NaBH₄/CH₃OH etwas anders verläuft und zu der Boranato-Verbindung *mer*-[RuH(η^2 -H₂BH₂)(PMe₃)₃] (**4**) führt. **4** reagiert nicht nur mit PMe₃ und CO, sondern auch mit Alkinen, ohne daß dabei die Ruthenium-Boranat-Bindung gebrochen wird. Wir berichten nachfolgend über diese Ergebnisse, ebenso wie über die Reaktivitätsstudien der aus **4** erhaltenen Alkenyl(boranato)-Komplexe.

Darstellung und Eigenschaften von *mer*-[RuH(η^2 -H₂BH₂)(PMe₃)₃] (**4**)

Bei Zugabe von überschüssigem NaBH₄ und einigen Tropfen Methanol zu einer Suspension von **3** in Benzol erhält man nach einstündigem Rühren den Boranato-Komplex **4** als hellgelben Feststoff mit einer Ausbeute von 76%. Während die gemes-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Werner.

senen IR- und ^{31}P -NMR-Daten gut mit den Literaturangaben übereinstimmen [6], zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) eine etwas andere Temperaturabhängigkeit als von Wilkinson *et al.* beschrieben. Bereits bei Raumtemperatur ist ein fluktuierendes Verhalten nachweisbar, was man daran erkennt, daß die Signale für die Protonen H_b und H_t (siehe Schema 1) weitestgehend im Grundrauschen verschwinden. Es findet also durch Öffnung der Bindung $\text{M}-\text{H}_b$ ein Austausch zwischen H_b und H_t statt. Dieser ist bei tiefer Temperatur eingefroren, so daß im ^1H -NMR-Spektrum bei -55°C zwei gut getrennte Signale für H_t (δ 5,45) und H_b (δ 7,13) zu erkennen sind. Das zweite verbrückende Wasserstoffatom H_a ist in den Austausch, zumindest im Temperaturbereich von -55 bis $+25^\circ\text{C}$, nicht miteinbezogen. Bei $+25^\circ\text{C}$ besitzt das Signal von H_a (δ 9,20) zwar eine etwas geringere Intensität als für ein H zu erwarten, doch ist die durch den *trans*-ständigen Phosphanliganden hervorgerufene Aufspaltung zum Dublett [$J(\text{PH}) = 47\text{ Hz}$] bei großer Verstärkung sichtbar. Das Hydridsignal bleibt zwischen -55 und $+25^\circ\text{C}$ scharf, d. h. das Metall-gebundene Proton ist ebenso wie H_a an dem Austauschprozeß nicht beteiligt.

Eine ähnliche Moleküldynamik wie **4** zeigen auch die von Meek und Bianchini beschriebenen Chelatkomplexe $[\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{ttp})]$ ($\text{ttp} = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$) [7] und $[\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{PP}_3)]$ ($\text{PP}_3 = \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) [8] sowie die von uns kürzlich dargestellten Carbonylbis(phosphan)ruthenium(II)- und -osmium(II)-Verbindungen $[\text{MH}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ru, Os}$; $\text{PR}_3 = \text{P}i\text{Pr}_3, \text{P}Me\text{rBu}_2$) [9]. Bei dem Kom-

plex mit ttp als Chelatliganden tritt eine Äquilibrierung der Protonen H_t und H_b allerdings erst bei $+75^\circ\text{C}$ ein und schließt bei einer weiteren Temperatursteigerung um 10°C und mehr auch das Proton H_a mit ein. Von den mit **4** sehr gut vergleichbaren Verbindungen $[\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{P}Me\text{Ph}_2)_3]$ [10] und $[\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{P}Me_2\text{Ph})_3]$ [11] ist ein solcher Austauschvorgang nicht bekannt.

Reaktionen von **4** mit $\text{P}Me_3$, CO , $\text{HON}=\text{CHCH}_3$ und CH_3OH

Die $\text{Ru}-\text{BH}_4$ -Bindung in **4** läßt sich bereits unter sehr milden Bedingungen mit $\text{P}Me_3$ und CO öffnen (siehe Schema 2), so daß auf diesem Wege die Dihydrido-Komplexe **2** und **5** zugänglich sind. **2** entsteht aus **4** und $\text{P}Me_3$ praktisch quantitativ, was ein Vorteil gegenüber anderen Syntheseverfahren [2, 3] ist. Bei der Umsetzung von **4** mit CO ist die Zugabe von $\text{N}Et_3$ notwendig, da sich sonst **5** nur in Spuren bildet. Die Lewis-Basizität von CO ist wahrscheinlich zu gering, um aus der $\text{Ru}-\text{BH}_4$ -Einheit BH_3 abzuspalten. Der Strukturvorschlag für **5** mit meridionaler Anordnung der Phosphanliganden stützt sich vor allem auf die ^{31}P -NMR-Daten, die mit denen der literaturbekannten Verbindung *mer*- $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{P}Me\text{Ph}_2)_3]$ gut übereinstimmen [12].

Eine vollständige Verdrängung des Boranat-Liganden aus **4** gelingt mit Acetaldoxim. Man erhält bei Raumtemperatur in sehr guter Ausbeute einen farblosen, oxidationsempfindlichen Feststoff **6**, für den die analytischen und spektroskopischen Daten die in Schema 2 angegebene Konstitution bestätigen. Typisch für die meridionale Anord-

Schema 1

Schema 2

nung der Phosphan-Liganden sind im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett bei δ 1,04 und ein virtuelles Triplett bei δ 1,24 ppm für die Protonen der *cis*- bzw. *trans*-ständigen PMe_3 -Gruppen. Für die CHCH_3 -Protonen der Aldoximatgruppe findet man einen doppelten Signalsatz, was darauf hinweist, daß in **6** ebenso wie in freiem Acetaldoxim ein *E/Z*-Isomerengemisch vorliegt. Eine eindeutige Zuordnung der Signale (genaue Angaben im Experimentalteil) zu dem *E*- bzw. *Z*-Isomer ist nicht möglich.

Interessant ist das Verhalten von **4** gegenüber Methanol. Bereits bei Raumtemperatur findet unter Argon eine Reaktion statt, bei der sich neben $\text{B}(\text{OMe})_3$ und H_2 (erkennbar an der Gasentwicklung) eine hydridhaltige Spezies bildet. Es könnte sich dabei um den Zweikernkomplex $[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_3]_2$ [3] handeln. Arbeitet man dagegen in einer geschlossenen Apparatur mit einer konzentrierten Lösung von **4** in Methanol unter geringem H_2 -Überdruck, so läßt sich ein farbloser, äußerst luftempfindlicher Feststoff **7** isolieren, für den wir eine oktaedrische Struktur, wie in Schema 2 gezeigt, annehmen. Die nach der Inversion-Recovery-Methode (180° - τ - 90° -Pulssequenz, 400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) [13] bestimmte Relaxationszeit T_1 des Hydridsignals, das im Raumtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum bei δ -7,83 ppm als Quartett er-

scheint, beträgt bei -60°C , -70°C und -80°C 17, 9 bzw. 6 ms. Obwohl damit das Minimum der beim Auftragen von $\ln T_1$ gegen $1/T$ resultierenden Kurve noch nicht erreicht ist, lassen die ermittelten Werte keinen Zweifel daran [14], daß in **7** zwei Hydrid- und ein $\eta^2\text{-H}_2$ -Ligand an das Zentralatom gebunden sind. Die schwache Bande bei 2360 cm^{-1} im IR-Spektrum, die wir der $\text{H}-\text{H}$ -Valenzschwingung zuordnen, deutet ebenfalls auf die Koordination eines Wasserstoffmoleküls hin. In Lösung besitzt **7** oberhalb von etwa -30°C keine starre Struktur, was nicht nur aus dem ^1H -NMR- sondern auch aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hervorgeht. Dieses zeigt bei Raumtemperatur ein Singulett bei δ -2,30 ppm, das unter Off-resonance-Bedingungen zu einem Quintett aufspaltet. Ein ähnliches fluktuierendes Verhalten wie für **7** wurde auch für andere Rutheniumkomplexe der Zusammensetzung $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PR}_3)_3]$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}, \text{Ph}$) nachgewiesen [15–17].

Die Verbindung **7** ist, wie schon erwähnt, sehr empfindlich und färbt sich bei Lichteinwirkung selbst in fester Form innerhalb weniger Stunden gelborange. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Produkts zeigt neben Signalen von **2** (und geringen Mengen von noch vorhandenem **7**) im Hochfeldbereich zwei Hydridresonanzen bei δ -10,54 und -18,50 ppm, die wir in Anlehnung an neuere Ar-

beiten von Caulton *et al.* [18] dem Zweikernkomplex $[(\text{PMe}_3)_3\text{Ru}(\mu\text{-H})_3\text{RuH}(\text{PMe}_3)_2]$ (**8**) zuordnen. Wir vermuten, daß aus **7** bei Energiezufuhr sowohl der H_2 - als auch ein PMe_3 -Ligand abgespalten wird und durch Rekombination der koordinativ ungesättigten Zwischenstufen $[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_3]$ und $[\text{RuH}_4(\text{PMe}_3)_2]$ die Hydrido-verbrückte Verbindung **8** entsteht. Für die Bildung von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ru}(\mu\text{-H})_3\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2]$ wird ein ähnlicher Mechanismus postuliert [18].

Synthese von Alkenyl- und Alkinyl(boranato)-ruthenium-Komplexen

Nachdem wir durch unsere eigenen Arbeiten wußten, daß $[\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit Phenylacetylen zu dem fünffach koordinierten Bis(alkinyl)-Komplex $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ reagiert [19], erwarteten wir, daß bei den Umsetzungen von **4** mit 1-Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CR}$ vergleichbare Verbindungen des Typs $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PMe}_3)_3]$ entstehen. Der Komplex **4** reagiert jedoch mit Acetylen, Propin, Phenyl- und *tert*-Butylacetylen unter Insertion in die Ru–H-Bindung, was zur Bildung der in Schema 3 gezeigten Alkenyl(boranato)-Verbindungen **9–12** führt. Mit zunehmender Größe des Substituenten R verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit und im Fall von $\text{R} = t\text{Bu}$ wegen der langen Reaktionszeit auch die Ausbeute des Insertionsprodukts. **9–12** sind gelbe Feststoffe, deren Zusammensetzung (mit Ausnahme von **12**) durch Elementaranalysen belegt ist.

Die Auswertung der spektroskopischen Daten zeigt, daß bei allen Reaktionen von **4** mit $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = \text{Me}$, *t*Bu, Ph) eine *cis*-Insertion des Alkins in die Ru–H-Bindung stattfindet. Mit Ausnahme von **10b** ist der Substituent R immer am β -C-Atom des Alkenylliganden mit *trans*-Stellung zum Metall fixiert. Wir nehmen daher in Übereinstimmung mit Arbeiten anderer Autoren [20] an, daß ein direkter Zusammenhang zwischen der Konfiguration der Vinylgruppe und der Polarität der M–H- bzw. $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung besteht. Der Insertion geht vermutlich eine partielle Öffnung der Ru–BH₄-Bindung voraus, gefolgt von einer Addition des Alkins an die freigewordene Koordinationsstelle. Die Orientierung des Alkinliganden zur Ru–H-Bindung in der postulierten Zwischenstufe wird wahrscheinlich überwiegend von sterischen und nicht von elektronischen Einflüssen bestimmt. Dies ist daran zu ersehen, daß mit *t*BuC $\equiv$ CH und PhC $\equiv$ CH trotz der unterschiedlich polarisierten Dreifachbindung nur das Isomer mit R in der β -Position des Vinyliganden entsteht, mit MeC $\equiv$ CH dagegen beide Strukturisomere gebildet werden.

Der in Schema 3 angegebene Strukturvorschlag für die Alkenyl-Komplexe wird durch umfangreiches spektroskopisches Datenmaterial (siehe Experimententeil) gestützt. Da in dem IR-Spektrum (in KBr) jeweils zwei Banden im Bereich von 2300 bis 2400 cm^{-1} auftreten, besteht an der η^2 -Koordination des Boranato-Liganden im Festzustand kein Zweifel. In Lösung zeigen die Verbindungen

Schema 3

bei Raumtemperatur ein fluktuierendes Verhalten, das mit dem des Hydrid-Komplexes **4** vergleichbar ist. Der Austauschprozeß zwischen den Protonen H_b und H_t (siehe Schema 1) ist z. B. für **11** wie für **4** unterhalb -50°C weitgehend eingefroren, so daß für H_b und H_t gut getrennte Signale bei $\delta -7,54$ und $5,29$ ppm zu beobachten sind.

Eine genaue Zuordnung der Resonanzsignale der Alkenylprotonen H_α , H_β und H_γ (siehe Schema 3) ist aufgrund der aus den $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren bestimmten H-H-Kopplungskonstanten möglich. Die *trans*-Kopplung zwischen H_α und H_β ist mit $15,5$ – $17,5$ Hz erwartungsgemäß [21] größer als die *cis*-Kopplung zwischen H_α und H_γ ($10,5$ Hz) und diese wiederum deutlich größer als die geminale Kopplung (im Fall von **9** und **10b**) zwischen H_β und H_γ ($3,3$ Hz). Die Komplexität der Signale ist in den nicht ^{31}P -entkoppelten Spektren teilweise sehr stark erhöht. Beim Vergleich der $J(\text{PH})$ -Werte fällt auf, daß die Protonen H_β nur mit den Phosphorkernen von $^1\text{PMe}_3$ und $^3\text{PMe}_3$ koppeln, während die Protonen H_α eine Dublettaufspaltung durch Kopplung mit $^2\text{PMe}_3$ erfahren. Diese Gesetzmäßigkeiten erlauben auch eine eindeutige Zuordnung der Protonensignale im Spektrum von **10a,b** zu den beiden Stereoisomeren, die für die ziemlich komplexen Signale der Protonen H_β und CH_3 zusätzlich durch Spektrensimulation abgesichert ist [5].

Die Umsetzung von **4** mit Propiolsäuremethylester führt überraschenderweise nicht zu $[\text{Ru}(\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{PMe}_3)_3]$, sondern zu dem Alkynyl(boranato)-Komplex **13** (Schema 3). Das Vorliegen eines σ -gebundenen Alkynyl-Liganden wird sowohl durch das IR- ($\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei 2070 cm^{-1}) als auch das ^1H -NMR-Spektrum belegt. Im letzteren erscheint außer den Signalen für die BH_4 - und PMe_3 -Protonen nur ein Singulett für die CH_3 -Protonen der Estergruppierung, jedoch keine Resonanz im olefinischen Bereich. Die Ursache dafür, daß aus **4** und $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ kein Alkenyl-Komplex entsteht, ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß das CH -Proton von Propiolsäuremethylester acider als das anderer 1-Alkine ist und daher nicht eine Insertions-, sondern eine Säure-Base-Reaktion stattfindet.

Die Reaktionen von **4** mit disubstituierten Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ verlaufen recht unterschiedlich. Während mit 2-Butin ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$) und Tolan ($\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) nur Produktgemische entstehen,

die durch Chromatographie oder fraktionierende Kristallisation nicht getrennt werden konnten, bilden sich mit Acetylendicarbonsäuredimethylester ($\text{R} = \text{R}' = \text{CO}_2\text{CH}_3$) und 2-Butinsäuremethylester ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CO}_2\text{CH}_3$) die Alkenyl-Komplexe **14** und **15** (Schema 4). Die CO_2CH_3 -Gruppe fördert ganz offensichtlich die Insertion des Alkins in die Ru-H -Bindung, was vor allem an der Reaktionszeit (Bildung von **14** in 5 min, von **15** in 16 h) zu erkennen ist.

Schema 4

14 und **15** sind orangefarbene bzw. gelbe Feststoffe, deren Zusammensetzung und Struktur durch die analytischen und spektroskopischen Daten gesichert ist. Obwohl die Stereochemie von **14** für eine *trans*-Addition der Ru-H -Bindung an das Alkin spricht, nehmen wir doch an, daß im Primärschritt, wie bei allen anderen Umsetzungen auch, eine *cis*-Addition stattfindet. Ein Hinweis dafür ist ein Protonensignal im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches, das bei Zugabe von $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von **4** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ auftritt. Es erscheint bei $\delta 5,81$ ppm als verbreitertes Singulett und wird beim Erwärmen durch das dem H_β -Proton von **14** entsprechende Dublett-von-Tripletts bei $\delta 6,46$ ppm ersetzt. Nach Arbeiten von Bruce *et al.* [22] bildet sich bei der Reaktion des Cyclopentadienylruthenium-Komplexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ zuerst ebenfalls ein *cis*-Insertionsprodukt, das bei Raumtemperatur hinreichend stabil ist und beim Erwärmen unter Abspaltung eines PPh_3 -Liganden und nachfolgendem Ringschluß zu der Chelatverbindung

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PPh}_3)\text{RuC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CHC}(\text{OMe})=\text{O}]$ reagiert. Die η^1 -Koordination des Boranats in **14** wird durch das IR-Spektrum bestätigt, in dem im Ge-

gensatz zu den Spektren von **4**, **9–13** und **15** nicht zwei, sondern drei BH-Valenzschwingungen bei 2370, 2320 und 2270 cm^{-1} auftreten. Von den $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden ist eine aufgrund des Ringschlusses zu kleineren Wellenzahlen verschoben, wie es auch bei anderen Komplexen mit der Struktureinheit $\overline{\text{MC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CHC}(\text{OMe})=\text{O}}$ beobachtet worden ist [22, 23].

Reaktionen der Alkenyl(boranato)-Komplexe

Im Gegensatz zu dem Boranato-Komplex **4** reagieren die Verbindungen **9–12** nicht mit PMe_3 oder NEt_3 unter Bildung eines Hydridometall-Derivats. Statt dessen tritt Zersetzung ein und es kann als einziges definiertes Produkt H_3BPMe_3 bzw. H_3BNET_3 nachgewiesen werden. Bei der Umsetzung von **11** mit Phenylacetylen findet erstaunlicherweise keine Abspaltung von BH_3 , sondern eine Substitution der Alkenyl- durch die Alkynylgruppe statt. Nach 12-stündigem Rühren einer benzolischen Lösung von **11** mit einer äquimolaren Menge Phenylacetylen wird der Komplex **16** (Schema 5) mit fast quantitativer Ausbeute erhalten. Als weiteres Produkt wird Styrol gebildet. Mit einem größeren Überschuß an $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ reagiert **11** zu *trans*- $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**17**) [2] und dem 1,4-disubstituierten Enin $\text{PhCH}=\text{CHC}\equiv\text{CPh}$, das ausschließlich in der *E*-Konfiguration anfällt. Wir nehmen an, daß **16** hierbei die katalytisch aktive Spezies ist und mit ihrer vollständigen Umwandlung in **17** die Katalyse abbricht. Als Zwischenstu-

fe bei der Dimerisierung könnte der Eninyl-Komplex **18** auftreten. Die Umwandlung von $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ zu $\text{PhCH}=\text{CHC}\equiv\text{CPh}$ (vorwiegend unter Bildung des *E*-Isomers) mit den Hydridoruthenium(II)-Verbindungen $[\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{L}_4]$ ($\text{L}_4 = \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) als Katalysatoren wurde kürzlich von Dahlenburg und Mitarbeitern beschrieben [24] und Phosphanrhodium(I)-Komplexe sind in dieser Hinsicht ebenfalls katalytisch aktiv [25].

Die Reaktion von **11** mit Phenylacetylen nimmt in Gegenwart von NEt_3 einen anderen Verlauf. Es entsteht (neben H_3BNET_3) eine dunkelrote, ölige, äußerst luftempfindliche Verbindung, für die wir aufgrund der spektroskopischen Daten eine Zusammensetzung gemäß

$[\text{Ru}(\eta^2\text{-PhCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHPh})(\text{PMe}_3)_3]$ (**19**) postulieren. Da es für die Produktbildung entscheidend ist, daß zu der benzolischen Lösung von **11** zuerst das Amin und danach das Alkin zugesetzt wird, halten wir es für denkbar, daß sich eine fünf-fach koordinierte Zwischenstufe

$[\text{RuH}(\text{CH}=\text{CHPh})(\text{PMe}_3)_3]$ bildet. Diese könnte nach Addition von $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ an das Metall und Insertion des Alkins in die Ru–H-Bindung zu einem Bis(alkenyl)-Komplex reagieren, aus dem nach C–C-Verknüpfung das 1,4-Diphenylbutadien entsteht. Daß dieser Ligand in **19** nicht η^4 -koordiniert ist, wie C_4H_6 in $[\text{Ru}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ [26], zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem für die Butadien-Kohlenstoffatome 4 Signale bei δ 60,79 und 64,17 (für ^{13}C und ^{23}C ; siehe Schema 6) sowie bei δ 117,51 und 141,87 (für ^{13}C und ^{43}C) auftreten. Ähnlich große Unterschiede in den chemischen Verschiebungen findet man auch im Fall des kationischen Komplexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)_2]^+$, für den die η^2 -Koordinierung durch eine Kristallstrukturanalyse belegt ist [27].

Schema 5

Schema 6

Unsere Hoffnung, ausgehend von der Alkenyl-(boranato)-Verbindung **11** als Vorstufe durch schrittweise Umwandlung (siehe Gl. (1)) einen Vi-

nylidenruthenium(0)-Komplex zu erhalten, erfüllte sich nicht.

Die Reaktion von **11** mit PMe_3 verläuft sehr glatt und liefert die Alkenyl(hydrido)-Verbindung *cis*- $[\text{RuH}(\text{E}-\text{CH}=\text{CHPh})(\text{PMe}_3)_4]$ **20** als farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 84%. **20** ist sehr reaktiv und ergibt bei Einwirkung von CCl_4 , selbst bei -30°C , den Dichlororuthenium-Komplex *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**21**) [2]. Mit Chloroform findet dagegen eine selektive Spaltung der Ru-H-Bindung von **20** statt, so daß auf diese Weise das Alkenyl(chloro)-Derivat **22** entsteht. **22** wird als *cis/trans*-Isomerengemisch isoliert, das weder chromatographisch noch durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden kann. Der Strukturvorschlag (siehe Schema 7) basiert in erster Linie auf dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, in dem für **22a** das Signalmuster eines $\text{A}_2\text{XX}'$ -Systems und für **22b** ein scharfes Singulett auftritt. Bezüglich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (für genaue Angaben siehe Experimententeil) unterscheiden sich **22a** und **22b** ebenfalls signifikant.

Im Gegensatz zu den Osmiumkomplexen $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OsCl}(\text{E}-\text{CH}=\text{CHPh})(\text{PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PiPr}_3, \text{PMe}_2\text{Bu}_2$), die mit *t*BuLi zu den Vinyliden-Verbindungen $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Os}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{PR}_3)]$ reagieren [28],

läßt sich der letzte Schritt in Gl. (1) für $[\text{M}] = \text{Ru}(\text{PMe}_3)_3$ nicht realisieren. Weder mit *t*BuLi noch mit *t*BuOK oder DBU kann durch HCl-Abspaltung das *cis*-Isomer **22a** (das mit dem *trans*-Isomer **22b** im Gleichgewicht steht) in den gesuchten Komplex $[\text{Ru}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{PMe}_3)_4]$ überführt werden. Eine ähnliche Erfahrung hatten wir schon früher mit $[\text{RuCl}(\text{CH}=\text{CHPh})(\text{CO})_2(\text{PiPr}_3)_2]$ gemacht, das mit starken Basen ebenfalls nicht zu $[\text{Ru}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})_2(\text{PiPr}_3)_2]$ reagiert [29]. Vinylidenruthenium-Verbindungen scheinen eher mit Ruthenium in der Oxidationsstufe +II stabil zu sein, wofür kürzlich publizierte Arbeiten von uns [30] wie auch Ergebnisse anderer Autoren [31,32] sprechen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindung *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**3**) wurde nach Literaturangabe hergestellt [2]. Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte durch DTA. NMR: Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200 und AMX 400 [Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qui = Quintett, m = Multiplett, vt = virtuelles Triplett, vqui = virtuel-

Schema 7

les Quintett, br = breites Signal; Bezeichnung der Phosphanliganden gemäß $^1\text{PMe}_3$, $^2\text{PMe}_3$ und $^3\text{PMe}_3$ stets entsprechend Schema 3]. IR: Perkin-Elmer 1420.

Synthese von *mer*-[$\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{PMe}_3)_3$] (**4**)

Eine Suspension von 150 mg (0,31 mmol) **3** und 100 mg (2,7 mmol) NaBH_4 in 10 ml Benzol wird solange tropfenweise mit Methanol versetzt, bis eine heftige Gasentwicklung eintritt. Nach 1 h Rühren bei R.T. werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml Hexan extrahiert und die vereinigten Extrakte werden über Filterflocken filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels vom Filtrat bleibt ein hellgelber Feststoff, der zweimal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 83 mg (76%). – Zers.-Pkt. 112 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2380, 2310$, $\tilde{\nu}(\text{RuH}) = 1895 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 1,32 \text{ ppm}$ (vt), $N = 5,4 \text{ Hz}$; $\delta(^2\text{PMe}_3) = 1,09 \text{ (d)}$, $J(\text{PH}) = 8,2 \text{ Hz}$; $\delta(\text{H}_a) = -9,20 \text{ (d, br)}$, $J(\text{PH}) \approx 47 \text{ Hz}$; $\delta(\text{RuH}) = -15,51 \text{ (dt)}$, $J(\text{PH}) = 33,1$ und $24,4 \text{ Hz}$. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 208 K): Signale der BH_4 -Protonen: $\delta(\text{H}_i) = 5,45 \text{ (s, br)}$; $\delta(\text{H}_b) = -7,13 \text{ (s, br)}$; $\delta(\text{H}_a) = -9,34 \text{ (d, br)}$, $J(\text{PH}) \approx 47 \text{ Hz}$. – $^{31}\text{P-NMR}$ (36,2 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(^2\text{PMe}_3) = 16,75 \text{ (t)}$, $J(\text{PP}) = 34,2 \text{ Hz}$; $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = -0,04 \text{ (d)}$, $J(\text{PP}) = 34,2 \text{ Hz}$.

$\text{C}_9\text{H}_{32}\text{BP}_3\text{Ru}$

Ber. C 31,32 H 9,35%,

Gef. C 31,86 H 9,48%.

Synthese von *cis*-[$\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4$] (**2**)

Eine Lösung von 130 mg (0,38 mmol) **4** in 10 ml Benzol wird mit 50 μl (0,76 mmol) PMe_3 versetzt und 30 min bei R.T. gerührt. Die jetzt nahezu farblose Lösung wird über Filterflocken filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene gebracht. Man erhält einen weißen Feststoff, der durch Spektrenvergleich [3] identifiziert wird. Ausbeute 144 mg (94%).

Synthese von *cis,mer*-[$\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$] (**5**)

Eine Lösung von 100 mg (0,29 mmol) **4** in 10 ml Hexan wird mit 40 μl (0,29 mmol) NEt_3 versetzt. Danach leitet man 10 min CO durch die Lösung, die sich dabei entfärbt. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das verbleibende farblose Öl enthält noch geringe Mengen **2**, die nicht abgetrennt werden können. Ausbeute ca. 85 mg (82%). – IR (C_6H_6): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1940 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6):

$\delta(^2\text{PMe}_3) = 1,37 \text{ (d)}$, $J(\text{PH}) = 6,0 \text{ Hz}$; $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 1,34 \text{ (vt)}$, $N = 6,1 \text{ Hz}$; $\delta(\text{Ru}^1\text{H}) = -7,92 \text{ (ddt)}$, $J(\text{PH}) = 29,1$ und $22,2$, $J(\text{HH}) = 6,2 \text{ Hz}$; $\delta(\text{Ru}^2\text{H}) = -8,50 \text{ (ddt)}$, $J(\text{PH}) = 79,1$ und $30,6$, $J(\text{HH}) = 6,2 \text{ Hz}$. [Für Bezeichnung: $^1\text{H trans}$ zu CO, $^2\text{H trans}$ zu $^2\text{PMe}_3$]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (36,2 MHz, C_6D_6): $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = -0,67 \text{ (d)}$, $J(\text{PP}) = 25,3 \text{ Hz}$; $\delta(^2\text{PMe}_3) = -11,11 \text{ (t)}$, $J(\text{PP}) = 25,3 \text{ Hz}$.

Synthese von *mer*-[$\text{RuH}(\eta^2\text{-ON=CHCH}_3)(\text{PMe}_3)_3$] (**6**)

Eine Lösung von 100 mg (0,29 mmol) **4** in 5 ml Benzol wird mit 35 mg (0,60 mmol) HON=CHCH_3 versetzt und 1 h bei R.T. gerührt. Nach analoger Aufarbeitung, wie für **4** beschrieben, erhält man einen farblosen Feststoff. Ausbeute 90 mg (80%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{RuH}) = 1870$, $\tilde{\nu}(\text{N=C}) = 1560 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{CHCH}_3) = 7,01 \text{ (qq)}$, $J(\text{PH}) = 1,8$, $J(\text{HH}) = 5,5 \text{ Hz}$; $\delta(\text{CHCH}_3) = 6,47 \text{ (q)}$, $J(\text{HH}) = 5,3 \text{ Hz}$; $\delta(\text{CHCH}_3) = 2,01 \text{ (dt)}$, $J(\text{PH}) = 0,9$, $J(\text{HH}) = 5,3 \text{ Hz}$; $\delta(\text{CHCH}_3) = 1,92 \text{ (ddt)}$, $J(\text{PH}) = 2,1$ und $0,6$, $J(\text{HH}) = 5,5 \text{ Hz}$; $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 1,24 \text{ (vt)}$, $N = 5,6 \text{ Hz}$; $\delta(^2\text{PMe}_3) = 1,04 \text{ (d)}$, $J(\text{PH}) = 6,7 \text{ Hz}$; $\delta(\text{RuH}) = -17,04 \text{ (dt)}$, $J(\text{PH}) = 27,9$ und $22,1 \text{ Hz}$. – $^{31}\text{P-NMR}$ (36,2 MHz, C_6D_6): ABX-Spektrum ($A = ^1\text{P}$, $B = ^3\text{P}$, $X = ^2\text{P}$); $\delta(X) = 6,63 \text{ (dd)}$, $J(\text{PP}) = 35,7$ und $33,5 \text{ Hz}$; innere Linien des AB-Teilspektrums bei $\delta = -0,23, -0,26, -1,14$ und $-1,22$; äußere Linien nicht genau zu lokalisieren.

$\text{C}_{11}\text{H}_{32}\text{NORu}$

Ber. C 34,00 H 8,30 N 3,60%,

Gef. C 33,85 H 8,27 N 3,70%.

Synthese von *mer*-[$\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PMe}_3)_3$] (**7**)

Eine Lösung von 110 mg (0,32 mmol) **4** in 5 ml Methanol wird 1 h bei R.T. gerührt. Dabei ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen, der ölige Rückstand in 5 ml Hexan gelöst und in die Lösung solange Wasserstoff eingeleitet, bis das Hexan vollständig verdampft ist. Es verbleibt ein farbloser, sehr luftempfindlicher Feststoff, der zweimal mit je 1 ml Hexan (-78°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 64 mg (60%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2)] = 2360$, $\tilde{\nu}(\text{RuH}) = 1905 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta(\text{PMe}_3) = 1,28 \text{ (m)}$; $\delta[\text{RuH}_2(\text{H}_2)] = -7,83 \text{ (q)}$, $J(\text{PH}) = 7,0 \text{ Hz}$. – $^{31}\text{P-NMR}$ (36,2 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_3) = -2,30 \text{ (s; qui in off-resonance)}$. – MS (70 eV): m/z (%) = 334 (1; M^+), 332 (12; $\text{M}^+ - \text{H}_2$), 330 (23; $\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3^+$), 254 (17; $\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_2^+$).

Beim Aufbewahren von **7** (selbst unter Argon) wandelt sich ein geringer Teil in

$[(\text{PMe}_3)_3\text{Ru}(\mu\text{-H})_3\text{RuH}(\text{PMe}_3)_2]$ (**8**) um. – ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta[\text{PMe}_3 \text{ von } \text{RuH}(\text{PMe}_3)_2] = 1,48$ (vt), $N = 8,1$ Hz; $\delta[\text{PMe}_3 \text{ von } \text{Ru}(\text{PMe}_3)_3] = 1,24$ (d), $J(\text{PH}) = 6,1$ Hz; $\delta(\text{RuH}_3\text{Ru}) = -10,54$ (m); $\delta[\text{RuH}(\text{PMe}_3)_2] = -18,50$ (t), $J(\text{PH}) = 35,7$ Hz. – ^{31}P -NMR (36,2 MHz, C_6D_6): $\delta[\text{PMe}_3 \text{ von } \text{RuH}(\text{PMe}_3)_2] = 24,09$ (q), $^4J(\text{PP}) = 4,4$ Hz; $\delta[\text{PMe}_3 \text{ von } \text{Ru}(\text{PMe}_3)_3] = 7,27$ (t), $^4J(\text{PP}) = 4,4$ Hz.

Synthese von

$\text{mer-}[\text{Ru}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{PMe}_3)_3]$ (**9**)

In eine Lösung von 120 mg (0,35 mmol) **4** in 10 ml Benzol wird 1 min Acetylen eingeleitet und danach noch 15 min bei R.T. gerührt. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene gebracht. Es verbleibt ein hellgelber fester Rückstand, der zweimal mit je 1 ml Hexan (-78°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 119 mg (92%). – Zers.-Pkt. 60°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2380, 2320$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1530 \text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{H}_\alpha) = 7,60$ (ddd), $J(\text{PH}) = 16,2$, $J(\text{H}_\alpha\text{H}_\beta) = 17,6$, $J(\text{H}_\alpha\text{H}_\gamma) = 10,6$ Hz; $\delta(\text{H}_\gamma) = 6,22$ (ddt), $J(\text{PH}) = 2,6$, $J(\text{H}_\alpha\text{H}_\gamma) = 10,6$, $J(\text{H}_\beta\text{H}_\gamma) = 3,3$ Hz; $\delta(\text{H}_\beta) = 5,47$ (ddt), $J(\text{PH}) = 2,6$, $J(\text{H}_\alpha\text{H}_\beta) = 17,6$, $J(\text{H}_\beta\text{H}_\gamma) = 3,3$ Hz; $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 1,26$ (vt), $N = 5,5$ Hz; $\delta(^2\text{PMe}_3) = 1,01$ (d), $J(\text{PH}) = 8,1$ Hz; $\delta(\text{BH}_4) = -7,76$ (br); für Bezeichnung der Vinylprotonen siehe Schema 3. – ^{13}C -NMR (22,5 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2) = 165,90$ (dt), $J(\text{PC}) = 14,4$ und $12,5$ Hz; $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2) = 122,41$ (t), $J(\text{PC}) = 4,0$ Hz; $\delta(^2\text{PMe}_3) = 22,12$ (dt), $J(\text{PC}) = 25,6$ und $3,3$ Hz; $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 17,65$ (vt), $N = 27,9$ Hz. – ^{31}P -NMR (36,2 MHz, C_6D_6): $\delta(^2\text{PMe}_3) = 13,57$ (t), $J(\text{PP}) = 35,2$ Hz; $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = -0,57$ (d), $J(\text{PP}) = 35,2$ Hz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{34}\text{BP}_3\text{Ru}$

Ber. C 35,60 H 9,23%,

Gef. C 35,33 H 9,39%.

Synthese des Isomerengemisches

$\text{mer-}[\text{Ru}(\text{E}-\text{CH}=\text{CHCH}_3)(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{PMe}_3)_3]$

(**10a**) und

$\text{mer-}[\text{Ru}(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{PMe}_3)_3]$

(**10b**)

Ausgehend von je 0,35 mmol **4** und Propin analog wie für **9** beschrieben. Man isoliert einen hellgelben Feststoff. Ausbeute 121 mg (90%). – Zers.-Pkt. 75°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2380, 2320$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1550 \text{ cm}^{-1}$.

10a: ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{H}_\alpha) = 6,74$ (dd), $J(\text{PH}) = 14,9$, $J(\text{HH}) = 15,5$ Hz; $\delta(\text{H}_\beta) = 5,53$ (dtq), $J(\text{PH}) = 2,3$, $J(\text{HH}) = 15,5$ und $5,9$ Hz; $\delta(\text{CHCH}_3) = 2,03$ (ddt), $J(\text{PH}) = 2,6$, $J(\text{HH}) = 5,9$

und $1,4$ Hz; $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 1,25$ (vt), $N = 5,6$ Hz; $\delta(^2\text{PMe}_3) = 1,03$ (d), $J(\text{PH}) = 8,0$ Hz; $\delta(\text{BH}_4) = -8,10$ (br); für Bezeichnung der Vinylprotonen siehe Schema 3. – ^{13}C -NMR (50,2 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{CH}=\text{CHCH}_3) = 150,91$ (ddd), $J(\text{PC}) = 15,3$, $14,1$ und $13,4$ Hz; $\delta(\text{CH}=\text{CHCH}_3) = 116,63$ (t), $J(\text{PC}) = 5,4$ Hz; $\delta(\text{CH}=\text{CHCH}_3) = 27,63$ (t), $J(\text{PC}) = 11,4$ Hz; $\delta(^2\text{PMe}_3) = 22,20$ (d), $J(\text{PC}) = 29,9$ Hz; $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 17,80$ (vt), $N = 26,5$ Hz. – ^{31}P -NMR (36,2 MHz, C_6D_6): ABX-Spektrum ($\text{A} = ^1\text{P}$, $\text{B} = ^3\text{P}$, $\text{X} = ^2\text{P}$); $\delta(\text{X}) = 12,25$ (t), $J(\text{PP}) = 33,4$ Hz; innere Linien des AB-Teilspektrums bei $\delta = -1,05, -1,07, -1,99$ und $-2,03$; äußere Linien nicht genau zu lokalisieren.

10b: ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{H}_\gamma) = 5,85$ Hz (s, br); $\delta(\text{H}_\beta) = 4,62$ (s, br); $\delta(\text{CCH}_3) = 2,28$ (s); $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 1,32$ (vt), $N = 5,8$ Hz; $\delta(^2\text{PMe}_3) = 1,02$ (d), $J(\text{PH}) = 8,1$ Hz; $\delta(\text{BH}_4) = -8,10$ (br); für Bezeichnung der Vinylprotonen siehe Schema 3. – ^{13}C -NMR (50,2 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2) = 172,81$ (ddd), $J(\text{PC}) = 14,0, 13,4$ und $11,6$ Hz; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2) = 130,12$ (t), $J(\text{PC}) = 4,0$ Hz; $\delta(\text{CCH}_3) = 29,67$ (m); $\delta(^2\text{PMe}_3) = 24,13$ (d), $J(\text{PC}) = 26,4$ Hz; $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 18,49$ (vt), $N = 26,1$ Hz. – ^{31}P -NMR (36,2 MHz, C_6D_6): ABX-Spektrum ($\text{A} = ^1\text{P}$, $\text{B} = ^3\text{P}$, $\text{X} = ^2\text{P}$); $\delta(\text{X}) = 11,01$ (t), $J(\text{PP}) = 34,3$ Hz; innere Linien des AB-Teilspektrums bei $\delta = -2,89, -2,92, -3,85$ und $-3,89$; äußere Linien nicht genau zu lokalisieren.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{BP}_3\text{Ru}$

Ber. C 37,33 H 9,36%,

Gef. C 37,60 H 9,66%.

Synthese von

$\text{mer-}[\text{Ru}(\text{E}-\text{CH}=\text{CHPh})(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{PMe}_3)_3]$

(**11**)

Ausgehend von je 0,35 mmol **4** und Phenylacetylen analog wie für **9** beschrieben. Man isoliert einen hellgelben Feststoff. Ausbeute 132 mg (85%). – Zers.-Pkt. 104°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2380, 2320$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1590 \text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{H}_\alpha) = 8,33$ (dd), $J(\text{PH}) = 15,7$, $J(\text{HH}) = 16,5$ Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,21$ (m); $\delta(\text{H}_\beta) = 6,79$ (dt), $J(\text{PH}) = 2,1$, $J(\text{HH}) = 16,5$ Hz; $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 1,18$ (vt), $N = 5,7$ Hz; $\delta(^2\text{PMe}_3) = 1,02$ (d), $J(\text{PH}) = 8,2$ Hz; $\delta(\text{BH}_4) = -8,09$ (s, br); für Bezeichnung der Vinylprotonen siehe Schema 3. – ^{13}C -NMR (50,2 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{CH}=\text{CHPh}) = 162,78$ (q), $J(\text{PC}) = 14,2$ Hz; $\delta(\text{CH}=\text{CHPh}) = 138,05$ (t), $J(\text{PC}) = 4,6$ Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 142,12, 128,79, 124,24$ und $123,75$ (jeweils s); $\delta(^2\text{PMe}_3) = 21,99$ (d), $J(\text{PC}) = 27,0$ Hz; $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 17,84$ (vt), $N = 27,1$ Hz. – ^{31}P -NMR (36,2 MHz, C_6D_6):

$\delta(^2\text{PMe}_3) = 13,45$ (t), $J(\text{PP}) = 33,7$ Hz; $\delta(^{13}\text{PMe}_3) = -0,63$ (d), $J(\text{PP}) = 33,7$ Hz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{BP}_3\text{Ru}$

Ber. C 45,52 H 8,55%,
Gef. C 44,98 H 8,62%.

Synthese von

mer-[Ru(*E*-CH=CH*t*Bu)(η^2 -H₂BH₂)(PMe₃)₃]
(12)

Ausgehend von je 0,35 mmol **4** und *tert*-Butylacetylen analog wie für **9** beschrieben. Man isoliert einen hellgelben Feststoff. Ausbeute 83 mg (56%). – Zers.-Pkt. 88 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2380$, 2320 , $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1558$ cm⁻¹. – ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta(\text{H}_\alpha) = 6,62$ (dd), $J(\text{PH}) = 13,9$, $J(\text{HH}) = 16,1$ Hz; $\delta(\text{H}_\beta) = 5,54$ (dt), $J(\text{PH}) = 2,6$, $J(\text{HH}) = 16,1$ Hz; $\delta(^{13}\text{PMe}_3) = 1,24$ (vt), $N = 5,5$ Hz; $\delta(\text{tBu}) = 1,15$ (s); $\delta(^2\text{PMe}_3) = 1,02$ (d), $J(\text{PH}) = 8,9$ Hz; $\delta(\text{BH}_4) = -8,78$ (br); für Bezeichnung der Vinylprotonen siehe Schema 3. – ¹³C-NMR (22,5 MHz, C₆D₆): $\delta(\text{CH}=\text{CHR}) = 147,65$ (t), $J(\text{PC}) = 4,7$ Hz; $\delta(\text{CH}=\text{CHR}) = 141,33$ (dt), $J(\text{PC}) = 14,5$ und $12,8$ Hz; $\delta(\text{CCH}_3) = 30,90$ (s); $\delta(\text{CCH}_3) = 22,29$ (s); $\delta(^2\text{PMe}_3) = 22,14$ (dt), $J(\text{PC}) = 25,6$ und $3,4$ Hz; $\delta(^{13}\text{PMe}_3) = 17,66$ (vt), $N = 26,5$ Hz. – ³¹P-NMR (36,2 MHz, C₆D₆): $\delta(^2\text{PMe}_3) = 13,77$ (t), $J(\text{PP}) = 35,7$ Hz; $\delta(^{13}\text{PMe}_3) = -0,65$ (d), $J(\text{PP}) = 35,7$ Hz.

Synthese von

mer-[Ru(C≡CCO₂Me)(η^2 -H₂BH₂)(PMe₃)₃]
(13)

Eine Lösung von 81 mg (0,23 mmol) **4** in 5 ml Benzol wird mit 21 μl (0,23 mmol) HC≡CCO₂Me versetzt. Dabei ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **9** beschrieben. Man isoliert einen orangegelben Feststoff. Ausbeute 60 mg (60%). – Zers.-Pkt. 55 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2400$, 2330 , $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2070$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1665$ cm⁻¹. – ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta(\text{CO}_2\text{CH}_3) = 3,52$ (s); $\delta(^{13}\text{PMe}_3) = 1,34$ (vt), $N = 6,0$ Hz; $\delta(^2\text{PMe}_3) = 1,02$ (d), $J(\text{PH}) = 9,0$ Hz; $\delta(\text{BH}_4) = -9,10$ (br). – ³¹P-NMR (36,2 MHz, C₆D₆): $\delta(^2\text{PMe}_3) = 13,32$ (t), $J(\text{PP}) = 31,3$ Hz; $\delta(^{13}\text{PMe}_3) = -1,65$ (d), $J(\text{PP}) = 31,3$ Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{BO}_2\text{P}_3\text{Ru}$

Ber. C 36,44 H 8,00%,
Gef. C 36,57 H 7,77%.

Synthese von

mer-[Ru(C(CO₂Me)=CHC(OMe)=O)(η^1 -HBH₃)(PMe₃)₃]
(14)

Eine Lösung von 140 mg (0,41 mmol) **4** in 10 ml Benzol wird tropfenweise mit 50 μl (0,41 mmol)

Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt und 5 min bei R.T. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **9** beschrieben. Man isoliert einen orangegelben Feststoff. Ausbeute 138 mg (70%). – Zers.-Pkt. 77 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2370$, 2320 , 2270 , $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1690$, 1580 , $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1480$ cm⁻¹. – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta(\text{C}=\text{CH}) = 6,46$ (dt), $J(\text{PH}) = 2,2$ und $1,0$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 3,48$ und $3,36$ (jeweils s); $\delta(^{13}\text{PMe}_3) = 1,23$ (vt), $N = 6,5$ Hz; $\delta(^2\text{PMe}_3) = 1,20$ (d), $J(\text{PH}) = 9,9$ Hz; $\delta(\text{BH}_4) = -1,87$ (br). – ¹³C-NMR (50,2 MHz, C₆D₆): $\delta(\text{RuC}) = 226,98$ (m); $\delta(\text{C}=\text{ORu}) = 179,65$ (d), $J(\text{PC}) = 1,5$ Hz; $\delta(\text{CO}_2\text{Me}) = 178,94$ (s); $\delta(\text{C}=\text{CH}) = 116,75$ (s); $\delta(\text{OCH}_3) = 52,33$ und $50,25$ (jeweils s); $\delta(^2\text{PMe}_3) = 22,07$ (d), $J(\text{PC}) = 29,5$ Hz; $\delta(^{13}\text{PMe}_3) = 16,38$ (vt), $N = 26,8$ Hz. – ³¹P-NMR (36,2 MHz, C₆D₆): $\delta(^2\text{PMe}_3) = 21,33$ (t), $J(\text{PP}) = 35,2$ Hz; $\delta(^{13}\text{PMe}_3) = -4,28$ (d), $J(\text{PP}) = 35,2$ Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{BO}_4\text{P}_3\text{Ru}$

Ber. C 36,97 H 7,86%,
Gef. C 37,35 H 8,29%.

Synthese von

mer-[Ru(C(CH₃)=CHCO₂Me)(η^2 -H₂BH₂)(PMe₃)₃]
(15)

Eine Lösung von 117 mg (0,34 mmol) **4** in 10 ml Benzol wird tropfenweise mit 68 μl CH₃C≡CCO₂Me versetzt und 16 h bei R.T. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **9** beschrieben. Man isoliert einen gelben Feststoff. Ausbeute 96 mg (64%). – Zers.-Pkt. 64 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2390$, 2325 , $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1680$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1520$ cm⁻¹. – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta(\text{C}=\text{CH}) = 6,11$ (s, br); $\delta(\text{OCH}_3) = 3,61$ (s); $\delta(\text{RuCCH}_3) = 3,05$ (s, br, nach ³¹P-Entkopplung: q; $J(\text{HH}) = 1,1$ Hz); $\delta(^{13}\text{PMe}_3) = 1,18$ (vt), $N = 6,0$ Hz; $\delta(^2\text{PMe}_3) = 0,97$ (d), $J(\text{PH}) = 8,2$ Hz; $\delta(\text{BH}_4) = -7,95$ (br). – ¹³C-NMR (50,2 MHz, C₆D₆): $\delta(\text{RuCCH}_3) = 216,27$ (m); $\delta(\text{CO}_2\text{Me}) = 162,72$ (s); $\delta(\text{CHCO}_2\text{Me}) = 121,60$ (dt), $J(\text{PC}) = 11,0$ und $2,9$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 49,32$ (s); $\delta(\text{RuCCH}_3) = 38,10$ (s); $\delta(^2\text{PMe}_3) = 23,39$ (d), $J(\text{PC}) = 27,2$ Hz; $\delta(^{13}\text{PMe}_3) = 18,27$ (vt), $N = 27,3$ Hz. – ³¹P-NMR (36,2 MHz, C₆D₆): $\delta(^2\text{PMe}_3) = 12,95$ (t), $J(\text{PP}) = 34,2$ Hz; $\delta(^{13}\text{PMe}_3) = -3,00$ (d), $J(\text{PP}) = 34,2$ Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{BO}_2\text{P}_3\text{Ru}$

Ber. C 37,94 H 8,64%,
Gef. C 38,31 H 8,62%.

Synthese von

mer-[Ru(C≡CPh)(η^2 -H₂BH₂)(PMe₃)₃]
(16)

Eine Lösung von 50 mg (0,11 mmol) **11** in 5 ml Benzol wird mit 12 μl (0,11 mmol) Phenylacetylen

versetzt und 12 h bei R.T. gerührt. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand zweimal mit je 2 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen hellgelben Feststoff. Ausbeute 45 mg (90%). [Die Synthese von **16** kann auch durch Reaktion von **4** mit 2 Moläquivalenten Phenylacetylen unter den oben genannten Bedingungen durchgeführt werden. Ausbeute 92%.] – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2380, 2315$, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2050 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,25$ (m); $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 1,20$ (vt), $N = 6,4 \text{ Hz}$; $\delta(^2\text{PMe}_3) = 1,07$ (d), $J(\text{PH}) = 9,0 \text{ Hz}$; $\delta(\text{BH}_4) = -7,45$ (br). – $^{31}\text{P-NMR}$ (36,2 MHz, C_6D_6): $\delta(^2\text{PMe}_3) = 13,45$ (t), $J(\text{PP}) = 33,7 \text{ Hz}$; $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = -0,67$ (d), $J(\text{PP}) = 33,7 \text{ Hz}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{BP}_3\text{Ru}$

Ber. C 45,86 H 8,15%,

Gef. C 45,63 H 8,41%.

Reaktion von **16** mit Phenylacetylen

Eine Lösung von 15 mg (0,03 mmol) **16** in 5 ml Benzol wird mit 80 μl (0,73 mmol) Phenylacetylen versetzt und 36 h bei R.T. gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, von dem die überstehende Lösung abdekantiert wird. Diese wird auf ca. 1 ml eingeeengt und das Konzentrat über Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe 8 cm) mit Benzol chromatographiert. Aus dem Eluat isoliert man nach Abziehen des Solvens *E*-1,4-Diphenylbutenin, das durch Spektrenvergleich [24] identifiziert wird. Ausbeute 60 mg (81%). Der bei der Reaktion entstandene farblose Niederschlag wird zweimal mit je 2 ml Hexan gewaschen, getrocknet und durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem einer authentischen Probe [2] als *trans*- $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**17**) identifiziert.

Synthese von

$[\text{Ru}(\eta^2\text{-PhCH=CHCH=CHPh})(\text{PMe}_3)_3]$ (**19**)

Eine Lösung von 44 mg (0,13 mmol) **4** in 3 ml Benzol wird zuerst mit 18 μl (0,13 mmol) NEt_3 und nach ca. 1 min mit 28 μl (0,26 mmol) Phenylacetylen versetzt. Nach 1 h Rühren bei R.T. werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Das verbleibende rote Öl wird mit wenig Pentan (-78°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute ca. 60 mg (86%). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,4$ (m); $\delta(^3\text{CH}) = 6,51$ (m); $\delta(^2\text{CH}) = 4,82$ (dd), $J(\text{HH}) = 6,6$ und $5,9 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PMe}_3) = 1,10$ (d), $J(\text{PH}) = 7,0 \text{ Hz}$; $\delta(^1\text{CH}) = -1,25$ (dddt), $J(\text{PH}) = 3,6$ und $3,4$, $J(\text{HH}) = 6,6$ und $2,9 \text{ Hz}$; Signal von ^4CH durch Multipllett für Phenylprotonen verdeckt; Bezeichnung der Proto-

nen analog zu derjenigen der Kohlenstoffatome in Schema 6. – $^{13}\text{C-NMR}$ (50,2 MHz, C_6D_6): $\delta(^4\text{C}) = 141,87$ (s); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 132,42, 130,64, 128,34, 127,26, 126,48, 126,31, 125,88$ und $124,88$ (jeweils s); $\delta(^3\text{C}) = 117,51$ (s); $\delta(^2\text{C}) = 64,17$ (s); $\delta(^1\text{C}) = 60,79$ (dt), $J(\text{PC}) = 5,9$ und $4,9 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PMe}_3) = 23,52$ (d), $J(\text{PC}) = 23,4 \text{ Hz}$; für Bezeichnung der C-Atome siehe Schema 6. – $^{31}\text{P-NMR}$ (36,2 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_3) = -5,56$ (s).

Synthese von *cis*- $[\text{RuH}(\text{E-CH=CHPh})(\text{PMe}_3)_4]$ (**20**)

Eine Lösung von 150 mg (0,33 mmol) **11** in 10 ml Benzol wird mit 68 μl (0,67 mmol) PMe_3 versetzt und 30 min bei R.T. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für **9** beschrieben. Man isoliert einen farblosen Feststoff. Ausbeute 143 mg (84%). – Zers.-Pkt. 77°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CH}) = 3070, 3050$, $\tilde{\nu}(\text{RuH}) = 1800$, $\tilde{\nu}(\text{C=C}) = 1530 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{CH=CHPh}) = 8,45$ (dddt), $J(\text{PH}) = 13,0, 2,9$ und $1,1$, $J(\text{HH}) = 17,0 \text{ Hz}$; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,14$ (m); $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 1,04$ (vt), $N = 5,1 \text{ Hz}$; $\delta(^2,4\text{PMe}_3) = 1,00$ (d), $J(\text{PH}) = 5,9 \text{ Hz}$; $\delta(\text{RuH}) = -9,06$ (ddt), $J(\text{PH}) = 92,1, 26,0$ und $25,3 \text{ Hz}$; Signal von CH=CHPh durch Multipllett der Phenylprotonen verdeckt; für Bezeichnung der Phosphanliganden siehe Schema 7. – $^{13}\text{C-NMR}$ (22,5 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{CH=CHPh}) = 169,81$ (ddt), $J(\text{PC}) = 56,8, 20,9$ und $7,0 \text{ Hz}$; $\delta(\text{ipso-C von C}_6\text{H}_5) = 143,80$ (dt), $J(\text{PC}) = 6,6$ und $2,9 \text{ Hz}$; $\delta(\text{CH=CHPh}) = 142,40$ (ddt), $J(\text{PC}) = 8,8, 5,5$ und $3,7 \text{ Hz}$; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 128,75, 124,26$ und $123,35$ (jeweils s); $\delta(^2,4\text{PMe}_3) = 28,27$ (m); $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = 23,40$ (m). – $^{31}\text{P-NMR}$ (36,2 MHz, C_6D_6): $\delta(^{1,3}\text{PMe}_3) = -2,45$ (dd), $J(\text{PP}) = 26,8$ und $26,1 \text{ Hz}$; $\delta(^4\text{PMe}_3) = -10,27$ (dt), $J(\text{PP}) = 26,1$ und $20,8 \text{ Hz}$; $\delta(^2\text{PMe}_3) = -13,97$ (dt), $J(\text{PP}) = 26,8$ und $20,8 \text{ Hz}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{P}_4\text{Ru}$

Ber. C 47,15 H 8,70%,

Gef. C 46,93 H 8,79%.

Reaktion von **20** mit CCl_4

Eine Lösung von 90 mg (0,18 mmol) **20** in 3 ml Toluol wird bei -30°C tropfenweise mit 61 μl (0,40 mmol) CCl_4 versetzt und danach innerhalb von 20 min auf R.T. erwärmt. Die Lösung färbt sich dunkel und es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Er wird durch Spektrenvergleich als *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**21**) identifiziert [2].

*Synthese von**cis/trans-[RuCl(E-CH=CHPh)(PMe₃)₄] (22a,b)*

Eine Lösung von 120 mg (0,24 mmol) **20** in 2 ml CDCl₃ wird 20 min bei R.T. gerührt. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockene gebracht und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausbeute 96 mg (75%). – Zers.-Pkt. 88 °C.

22a: ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ(CH=CHPh) = 8,35 (ddt), *J*(PH) = 8,7 und 3,4, *J*(HH) = 17,2 Hz; δ(C₆H₅) = 7,1 (m); δ(CH=CHPh) = 5,69 (d), *J*(HH) = 17,2 Hz; δ(²PMe₃) = 1,51 (m); δ(^{1,3}PMe₃) = 1,43 (vt), *N* = 4,3 Hz; δ(⁴PMe₃) = 1,25 (m); für Bezeichnung der Phosphanliganden siehe Schema 7. – ¹³C-NMR (22,5 MHz, CDCl₃): δ(CH=CHPh) = 164,06 (ddt), *J*(PC) = 68,1, 18,9 und 9,5 Hz; δ(CH=CHPh) = 160,63 (t), *J*(PC) = 12,4 Hz; δ(C₆H₅) = 142,46, 128,21, 123,12 und 123,06 (jeweils s); δ(^{2,4}PMe₃) = 22,85 (m); δ(^{1,3}PMe₃) = 19,00 (vt), *N* = 27,4 Hz. – ³¹P-NMR (36,2 MHz, CDCl₃): δ(²PMe₃) = 14,01 (dt), *J*(PP) = 38,0 und 23,5 Hz; δ(^{1,3}PMe₃) = –9,46 (dd), *J*(PP) = 38,0 und 23,1 Hz; δ(⁴PMe₃) = –18,59 (dt), *J*(PP) = 23,5 und 23,1 Hz.

22b: ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ(CH=CHPh) = 8,27 (dqui), *J*(PH) = 5,7, *J*(HH) = 16,6 Hz; δ(C₆H₅) = 7,1 (m); δ(CH=CHPh) = 6,20 (d), *J*(HH) = 16,6 Hz; δ(PMe₃) = 1,40 (vqui), *N* = 5,1 Hz. – ¹³C-NMR (22,5 MHz, CDCl₃): δ(CH=CHPh) = 137,01 (qui), *J*(PC) = 3,5 Hz; δ(CH=CHPh) = 134,54 (s); δ(C₆H₅) = 141,56, 128,06, 124,10 und 122,75 (jeweils s); δ(PMe₃) = 18,48 (vqui), *N* = 24,4 Hz. – ³¹P-NMR (36,2 MHz, CDCl₃): δ(PMe₃) = –6,82 (s).

C₂₀H₄₃ClP₄Ru

Ber. C 44,16 H 7,96%,

Gef. C 44,03 H 7,84%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und der Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden. Für Elementaranalysen und DTA-Messungen sind wir Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C. P. Kneis, für NMR-Messungen Frau Dr. M. Lippert, Frau Dr. B. Strecker, Frau M. L. Schäfer und Herrn Dr. W. Buchner zu Dank verpflichtet.

- [1] H. Werner, R. Werner, J. Organomet. Chem. **209**, C 60 (1981).
- [2] J. Gotzig, R. Werner, H. Werner, J. Organomet. Chem. **290**, 99 (1985).
- [3] R. A. Jones, G. Wilkinson, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1980**, 2480.
- [4] H. Werner, H. Kletzin, K. Roder, J. Organomet. Chem. **355**, 401 (1988).
- [5] W. Kohlmann, Dissertation, Universität Würzburg (1991).
- [6] J. A. Statler, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1984**, 1731.
- [7] J. B. Letts, T. J. Mazanec, D. W. Meek, J. Am. Chem. Soc. **104**, 3898 (1982).
- [8] C. Bianchini, P. J. Perez, M. Peruzzini, F. Zanobini, A. Vacca, Inorg. Chem. **30**, 279 (1991).
- [9] H. Werner, M. A. Esteruelas, U. Meyer, B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **120**, 11 (1987).
- [10] R. H. Crabtree, A. J. Pearman, J. Organomet. Chem. **157**, 335 (1978).
- [11] J. W. Bruno, J. C. Huffman, K. G. Caulton, Inorg. Chim. Acta **89**, 167 (1984).
- [12] K. C. Dewhirst, W. Keim, C. A. Reilly, Inorg. Chem. **7**, 546 (1968).
- [13] a) R. H. Crabtree, M. Lavin, L. Bonnevot, J. Am. Chem. Soc. **108**, 4032 (1986);
b) D. G. Hamilton, R. H. Crabtree, J. Am. Chem. Soc. **110**, 4126 (1988).
- [14] a) R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, Adv. Organomet. Chem. **28**, 299 (1988);
b) R. A. Henderson, Trans. Met. Chem. **13**, 474 (1988);
c) R. H. Crabtree, Acc. Chem. Res. **23**, 95 (1990).
- [15] a) B. Chaudret, R. Poilblanc, Organometallics **4**, 1722 (1985);
b) T. Arliguie, B. Chaudret, R. H. Morris, A. Sella, Inorg. Chem. **27**, 598 (1988).
- [16] a) T. V. Ashworth, E. Singleton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1976**, 706;
b) R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. **108**, 3124 (1986).
- [17] V. V. Grushin, A. B. Vymenits, M. E. Volpin, J. Organomet. Chem. **382**, 185 (1990).
- [18] L. S. van der Sluys, G. J. Kubas, K. G. Caulton, Organometallics **10**, 1033 (1991).
- [19] H. Werner, U. Meyer, M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro, J. Organomet. Chem. **366**, 187 (1989).
- [20] a) J. M. Huggins, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **103**, 3002 (1981);
b) H. C. Clark, G. Ferguson, A. B. Goel, E. G. Janzen, H. Ruegger, P. Y. Siew, C. S. Wong, J. Am. Chem. Soc. **108**, 6961 (1986) und dort zitierte Literatur.
- [21] H. Günther, NMR-Spektroskopie, Verlag Georg Thieme, Stuttgart (1973).
- [22] a) M. I. Bruce, A. Catlow, M. G. Humphrey, G. A. Koutsantonis, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, J. Organomet. Chem. **338**, 59 (1988);

- b) M. I. Bruce, A. Catlow, M. P. Cifuentes, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **397**, 187 (1990).
- [23] a) H. Werner, R. Weinand, H. Otto, *J. Organomet. Chem.* **307**, 49 (1986);
b) H. Werner, U. Meyer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **122**, 2097 (1989);
c) G. Jia, D. W. Meek, J. C. Gallucci, *Organometallics* **9**, 2549 (1990).
- [24] L. Dahlenburg, K.-M. Frosin, S. Kerstan, D. Werner, *J. Organomet. Chem.* **407**, 115 (1991).
- [25] a) H. Singer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 849;
b) L. Carlton, G. Read, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1978**, 1631;
c) J. Oshita, K. Furumori, A. Matsuguchi, M. Ishikawa, *J. Org. Chem.* **55**, 3277 (1990);
d) W. T. Boese, A. S. Goldman, *Organometallics* **10**, 782 (1991);
e) M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **105**, 1377 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 1315 (1993) und dort zitierte Literatur.
- [26] D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 59.
- [27] M. I. Bruce, T. W. Hambley, J. R. Rodgers, M. R. Snow, F. S. Wong, *Aust. J. Chem.* **35**, 1323 (1982).
- [28] a) R. Weinand, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1145;
b) H. Werner, R. Weinand, W. Knaup, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organometallics* **10**, 3967 (1991).
- [29] H. Werner, M. A. Esteruelas, H. Otto, *Organometallics* **5**, 2295 (1986).
- [30] H. Werner, A. Stark, M. Schulz, J. Wolf, *Organometallics* **11**, 1126 (1992).
- [31] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **91**, 197 (1991).
- [32] a) P. H. Dixneuf, *Pure Appl. Chem.* **61**, 1763 (1989);
b) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Kumegawa, T. Satoh, J. Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9604 (1991).