Die approbierte Originalversion dieser Dissertation ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).



DISSERTATION

Synthese und Reaktionen neuer Halbsandwich-Ruthenium-Phosphin- und Phosphinoamin-Komplexe

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften

unter der Leitung von

Prof. Dr. Karl Kirchner Institut für Angewandte Synthesechemie 163/AC

eingereicht an der technischen Universität Wien Fakultät für Technische Chemie

von

DI Sonja Pavlik

Matr. Nr. 8940146 Wintergasse 20/6 3002 Purkersdorf

Dog /

Wien, am 22. Oktober 2005

ł

Kurzfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität der, durch Reaktion des Ruthenium-Trispyrazolylborat-Komplexes RuTp(COD)CI mit Phosphinen in siedendem Dimethylformamid entstehenden, neutralen Intermediate RuTp(PR₃)(DMF)CI gegenüber sterisch anspruchsvollen terminalen Alkinen, Propargylalkoholen und ω-Alkinolen untersucht. Dabei wurden neutrale Vinyliden-, Allenyliden- und cyclische Oxycarbenkomplexe als Produkte erhalten. Bei der Reaktion mit Propargylalkoholen wurde beobachtet, dass sterisch anspruchsvolle Phosphinliganden wie PPh_2Pr' oder PPr'_3 den Hydroxyvinylidenkomplex stabilisieren, wodurch die Wasserabspaltung zum Allenylidenkomplex erschwert wurde. Die neutralen Allenylidenkomplexe erwiesen sich als unreaktiv gegenüber Nucleophilen, während bei der Reaktion mit Trifluoressigsäure die Vinylcarbinkomplexe $[RuTp(PR_3)(=C-CH=CR')]^*$ (R = PPh₂Pr', PPh₃; R' = Ph, Fc) erhalten werden konnten. Anhand der Bildung der cyclischen Oxycarbenkomplelex konnte gezeigt werden, dass unabhängig von der Kettenlänge der eingesetzten ω-Alkinole nucleopiler Angriff am α-Kohlenstoffatom des intermediär gebildeten ω-Hydroxyvinylidenkomplexes stattfindet. Die Reaktionszeit nimmt mit zunehmender Ringgröße des entstehenden cyclischen Oxycarbens zu. Andererseits konnte kein Einfluss des sterischen Anspruchs des Trispyrazolylboratliganden oder der Phosphinliganden auf die Reaktionszeit oder die Natur der Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Synthese neuer stabiler Ausgangsverbindungen für RuTp-Phosphinkomplexe, die unter milden Bedingungen die Herstellung von zB. Hydridkomplexen erlauben. Im Zuge dessen wurden die Ru(III)-Komplexe RuTp(PR₃)Cl₂ (R = PPh₃, PPh₂Pr^{*i*}, PPr^{*i*}₃, PCy₃) hergestellt. Ausgehend von diesen Verbindungen wurden Diwasserstoff-Monohydrid Komplexe des Typs RuTp(PR₃)(H₂)H unter moderaten Reaktionsbedingungen in sehr guten Ausbeuten synthetisiert. Weiters können aus den Ru(III)-Verbindungen kationische Ru(II)Tp-Bisacetonitrilkomplexe, die zum Beispiel als Katalysatoren bei der katalytischen Hydrierung von Olefinen oder bei der Umlagerung von α , β -Epoxyketonen zu 1,2-Diketonen eingesetzt werden, auf einfachem Weg zugänglich gemacht werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden neue, neutrale und kationische mono- und disubstituierte Ruthenium-Cyclopentadienylund Trispyrazolylboratprecursoren mit verschiedenen Phosphinoaminliganden hergestellt und auf ihre Reaktivität gegenüber terminalen Alkinen, Propargylalkoholen und ω-Alkinolen untersucht. Durch Umsetzung der Cp-Mono-Phosphinoaminkomplexe $[RuCp(Ph_2PNHR)(CH_3CN)_2]^{+}$ (R Ph, Bu^t, **Pr**^{*n*}) = bzw. $[RuCp(Ph_2PNR_2)(CH_3CN)_2]^*$ (R = Et, C₅H₁₀) mit terminalen Alkinen und terminalen Diinen wurden, abhängig von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der jeweiligen Aminofunktionalität, Produkte Mono-Phosphinoaminkomplex unterschiedliche erhalten. Der [RuCp(Ph₂PNHPh)(CH₃CN)₂]⁺ mit aromatischem Aminrest reagiert mit terminalen Alkinen und Diinen zu η^4 -Butadien-Amidokomplexen des Typs [RuCp(η^4 -C₄H₃(R)-PPh₂- κ^1 -(N)-NPh)]PF₆. Bei der Reaktion der aliphatischen Mono-Phosphinoaminkomplexe mit terminalen Alkinen konnten keine definierten Produkte erhalten werden, während bei der Reaktion mit terminalen Diinen η^3 -Phosphaallyl- η^2 -Enamin-Komplexe des Typs [RuCp(η^3 -(P,C,C)-PPh₂CH=C-(CH₂)_n- η^1 -(C)-C=CH-NR₂)]⁺ isoliert wurden. Diese lagern sich durch Wärmezufuhr in die thermodynamisch günstigeren n^{1} -Phosphallyl- n^{3} -Azaallyl-Komplexe des Typs [RuCp(n^{1} -(P)-PPh₂CH=C-(CH₂)_n- n^{3} -(C,C,N)-C=CH-NR₂)]⁺ um. Mittels DFT-Berechnungen konnte der Mechanismus dieser Reaktion aufgekärt werden. Neutrale Rutheniumkomplexe mit zwei Phosphinoaminliganden des Typs RuCp(Ph₂PNHR)₂Cl und $RuTp(Ph_2PNHR)_2CI$ (R = Ph, Prⁿ, Bu^t) reagieren nach Chlorid-Abstraktion mit Silbersalzen in Abwesenheit eines potentiellen Reaktionspartners mit Silbertriflat zu den neutralen analogen Triflatkomplexen. Mit Silberhexafluoroantimonat bilden sich unter CH-Aktivierung, Phosphinmigration und Aufbrechen einer P-N Bindung die kationischen Komplexe $[RuCp(\kappa^{2}(P,P)Ph_{2}PNHC_{6}H_{4}PPh_{2})(NH_{2}Ph)]^{\dagger}$ mit einem $\kappa^{2}(P,P)$ koordinierten PPh_2NHC_{6}H_{4}PPh_{2} Liganden. Bei der Umsetzung der Cyclopentadienyl-Bis-Phosphinoaminkomplexe mit terminalen Alkinen in Gegenwart von Silbersalzen wurden durch intramolekularen Angriff der Aminogruppe am Vinyliden-a-Kohlenstoffatom Aza-Phospha-Carbenkomplexe die cyclischen des Typs $[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}R')N(R)PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHR)]^{\dagger}$ (R= Ph, Prⁿ) erhalten. Dabei zeigten sich Unterschiede in den Reaktivitäten, abhängig von der jeweiligen Basizität der Aminogruppe des Phosphinoaminliganden. Die Bildung der cyclischen Oxycarbenkomplexe $[RuCp(PPh_2NHR)_2(=C_4H_6O)]^+$ (R = Ph, Prⁿ) zeigt, dass der intramolekulare Angriff der Hydroxygruppe, unabhängig von der Nucleophilie der anwesenden Aminogruppe schneller verläuft als der Angriff der Aminogruppe. Die Tp-Bisphospinoaminkomplexe erwiesen sich als reaktionsträger als die analogen Cp-Systeme. Bei der Reaktion mit terminalen Alkinen wurden Vinylidenkomplexe und ebenfalls die analogen Tp-Aza-Phospha-Carbenkomplexe erhalten. Die cyclischen Carbenkomplexe erwiesen sich gegen stöchiometrische Mengen von Wasser stabil, mit Anilin als Ausnahme der Cp-Komplexe, die mit Aminogruppe $[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}R')N(Ph)PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPh)]^{\dagger}$ mit Wasser zu Carbenkomplexen mit Diphenylphosphinsäure und durch Deprotonierung zu Komplexen mit Phosphinitliganden reagieren. Die Reaktion der Cp-Bisphosphinoaminkomplexe mit 1,1-Diphenylpropin-1-ol lieferte, abhangig von der Aminogruppe, Allenvlidenkomplexe des Typs [RuCp(PPh2NHR)2(=C=C=CPh2)]* (R = Ph, Bu^t) und durch intramolekularen Angriff der Aminofunktionalität am α-Kohlenstoffatom des Allenylidens Vinyl-Aza-Phospha-Carbenkomplex den $[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH=CPh_{2})N(Pr^{n})PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPr^{n})]^{+}.$ Tp-Die Reaktion der Bisphosphinoaminkomplexe mit 1,1-Diphenylpropin-1-ol bei Raumtemperatur ergab in allen Fällen den Allenylidenkomplex. Der Allenylidenkomplex [RuTp(PPh₂NHPrⁿ)₂(=C=C=CPh₂)]⁺ konnte durch Erhitzen der Reaktionslösung in den Vinyl-Aza-Phospha-Carbenkomplex $[RuTp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH=CPh_{2})N(Pr^{n})PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPr^{n})]^{+}$ übergeführt werden.

Die Menschen werden geboren, die Menschen sterben, und die Zeit dazwischen verbringen sie mit dem Tragen von Digitaluhren. Douglas Adams

.

,

.

Dank an...

...Prof. Karl Kirchner für seine Unterstützung und Motivation bei der Ausführung dieser Arbeit, für Anregung und Diskussion, und für den Spaß an der Chemie, den er selbst hat und an andere weiterzugeben weiß.

... Prof. Kurt Mereiter für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen.

... Theresia Ebner und Doris Eibinger für die prompte Bereitstellung jeglichen Laborequipments und für die Gesellschaft und die nette Unterhaltung zwischendurch.

...DI Georg Dazinger für die Durchführung der DFT-Rechnungen, unzählige fachliche Ratschläge und Diskussionen, sowie für die Unterhaltung während so mancher Kaffeepause und seine Freundschaft.

...Dr. Eva Becker, für das Korrekturlesen dieser Arbeit, für ihre wertvollen Ratschläge auf chemischem Gebiet, für ihre ansteckende Freude an der Wissenschaft, für aufmunternde Worte wenn gar nichts mehr geht und für ihre Freundschaft.

...Julia Wiedermann, deren profundes Wissen auf dem Gebiet der deutschen Rechtschreibung und Grammatik sowie chemischen Ratschläge ebenfalls in diese Arbeit eingeflossen sind, für lustige Unterhaltung am Kaffeetisch.

...die Buben David Benito Garagorri, Martin Pollak, Vladica Bokokic, Florian Jantscher und DI Wolfgang Lackner für interessante Gepräche aus der Welt der Chemie sowie humoristische Einlagen währen der Kaffeepausen.

...meine Eltern dafür, dass sie mir das Studium ermöglicht haben sowie für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen

... Ute Hablesreiter für ihre langjährige Freundschaft

... Christian Gützer dafür, dass er immer für mich da ist.

A	LL	GE	EM	E	IN	El	R	Т	E	L
~	ᄂᄂ	G	- I V I				Γ.			

1. Einleitung und Problemstellung	4
2. σ-Donorliganden	7
Phosphine	7
Amine	9
Phosphinoamine	10
3. Übergangsmetall-Carbene	13
SPEZIELLER TEIL	15
1. Phosphinkomplexe	15
1.1. Der Precursor	15
1.2. Vinylidenkomplexe	15
1.2.1. Allgemeines	15
1.2.2. Synthese	17
1.2.3. Charakterisierung	18
1.2.4. Reaktion mit Methanol	19
1.2.5. Zusammenfassung	21
1.3. Reaktion mit Propargylalkoholen - Allenylidenkomplexe	22
1.3.1. Allgemeines	22
1.3.2. Synthese der Allenylidene	25
1.3.3. Charakterisierung	27
1.3.4. Reaktion mit Nucleophilen	31
1.3.5. Reaktion mit Elektrophilen - Carbinkomplexe	31
1.3.6. Zusammenfassung	32
1.4. Cyclische Oxycarbenkomplexe	33
1.4.1. Allgemeines	33
1.4.2. Synthese	34
1.4.3. Charakterisierung	35
1.4.4. Zusammenfassung	36
1.5. Ruthenium(III)-Komplexe	37
1.5.1 Allgemeines	37
Halbsandwich-Ruthenium-Trihydrid und Diwasserstoff-Monohydridkomplexe	37
Ru(III)-Komplexe	38
1.5.2. Synthese	38
1.5.3. Charakterisierung	39
1.5.4. Reaktion mit NaBH₄ – Hydridkomplexe	41
1.5.5. Reduktion mit Zn	42
1.5.6. Ligandenaustauschreaktionen	44
1.5.7. Zusammentassung	45
2. Phosphinoaminkomplexe	46
2.1. Mono-Phosphinoaminkomplexe	46
2.1.1. Allgemeines	46

Reaktionen 46 2.1.2. Precursoren 48 Synthese 48 Charakterisierung 48 2.1.3. Reaktion mit terminalen Alkinen 50 Synthese 50 Charakterisierung 51 2.1.4. Reaktion mit Diinen 52 Synthese 52 Charakterisierung 54 Mechanistische Betrachtungen 59 2.1.5. Zusammenfassung 62 2.1.8. Fohosphinoamikomplexe 63 Die Ausgangsverbindungen 64 Synthese 63 Die Ausgangsverbindungen 64 Charakterisierung 65 C.2.3. Cholid-Abstraktion 69 2.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen 72 Synthese 72 Cyclopentadienylkomplexe 74 Charakterisierung 75 Cyclopentadienylkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Cyclopentadienylkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Charakterisierung 82 2.2.5. Reaktion mit Propargylalkohole	Die Ausgangsverbindung	46
2.1.2. Precursoren 48 Synthese 48 Charakterisierung 48 2.1.3. Reaktion mit terminalen Alkinen 50 Synthese 50 Charakterisierung 51 2.1.4. Reaktion mit Dinen 52 Synthese 52 Charakterisierung 54 Mechanistische Betrachtungen 52 2.1.5. Zusammenfassung 62 2.1.4. Allgemeines 63 Metallacyclobutenkomplexe 63 Die Ausgangsverbindungen 64 2.2.2. Precursor 64 Synthese 63 Charakterisierung 65 2.3.2. Ohlorid-Abstraktion 69 2.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen 72 Cyclopentadienylkomplexe 72 Cyclopentadienylkomplexe 75 Cyclopentadienylkomplexe 76 Trissyrzacylyboratkomplexe 76 Trissyrzacylyboratkomplexe 76 Trissyrzacylyboratkomplexe 76 Charakterisierung 81 Synthese 81 Charakterisierung <t< th=""><th>Reaktionen</th><th>46</th></t<>	Reaktionen	46
Synthese 48 Charakteriserung 48 2.1.3. Reaktion mit terminalen Alkinen 50 Synthese 50 Charakterisierung 51 2.1.4. Reaktion mit Dinen 52 Synthese 52 Charakterisierung 54 Mechanistische Betrachtungen 59 2.1.5. Zusammenfassung 62 2.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe 63 2.1.5. Zusammenfassung 63 Metallacyclobutenkomplexe 63 Die Ausgangsverbindungen 64 Synthese 63 Z.2. Precursor 64 Synthese 63 Z.2. Precursor 64 Synthese 72 Cyclopentadienylkomplexe 72 Cyclopentadienylkomplexe 72 Cyclopentadienylkomplexe 75 Cyclopentadienylkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe<	2.1.2. Precursoren	48
Charakterisierung 48 2.1.3. Reaktion mit terminalen Alkinen 50 Synthese 50 Charakterisierung 51 2.1.4. Reaktion mit Diinen 52 Synthese 52 Charakterisierung 54 Mechanistische Betrachtungen 59 2.1.5. Zusammenfassung 62 2.2.1. Bis-Phosphinoaminkomplexe 63 2.2.1. Allgemeines 63 Metalfacyclobutenkomplexe 63 Die Ausgangsverbindungen 64 2.2.2. Precursor 64 Synthese 64 Charakterisierung 65 2.3. Chlorid-Abstraktion 69 2.3. Chlorid-Abstraktion 69 2.3. Chlorid-Abstraktion 69 2.3. Chlorid-Abstraktion 69 2.3. Chlorid-Abstraktion 72 Cyclopentadienylkomplexe 72 Trispyrazolylboratkomplexe 75 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Taskterisierung 82 2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 <tr< th=""><th>Synthese</th><th>48</th></tr<>	Synthese	48
2.1.3. Reaktion mit terminalen Alkinen 50 Synthese 50 Charakterisierung 51 2.1.4. Reaktion mit Dinen 52 Synthese 52 Charakterisierung 54 Metchanistische Betrachtungen 59 2.1.5. Zusammenfassung 62 2.2.1.5. Jugemeines 63 Metallacyclobutenkomplexe 63 Die Ausgangsverbindungen 64 2.2.1. Allgemeines 64 Synthese 64 Charakterisierung 65 2.3. Chlorid Abstraktion 69 2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen 72 Synthese 72 Cyclopentadienylkomplexe 74 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe 78 Reaktion mit Propargylalkoholen 81 <tr< th=""><th>Charakterisierung</th><th>48</th></tr<>	Charakterisierung	48
Synthese50Charakterisierung512.14. Reaktion mit Dinen52Synthese52Charakterisierung54Mechanistische Betrachtungen592.1.5. Zusammenfassung622.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe63Die Ausgangsverbindungen642.2.2. Precursor64Synthese65Charakterisierung652.2.3. Chlorid-Abstraktion692.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen72Synthese72Cyclopentadienylkomplexe73Cyclopentadienylkomplexe74Charakterisierung75Cyclopentadienylkomplexe76Trispyrazolylboratkomplexe76Trispyrazolylboratkomplexe76Trispyrazolylboratkomplexe76Trispyrazolylboratkomplexe76Trispyrazolylboratkomplexe76Trispyrazolylboratkomplexe76Trispyrazolylboratkomplexe76Trispyrazolylboratkomplexe76Trispyrazolylboratkomplexe76Trispyrazolylboratkomplexe76Synthese81Synthese81Synthese81Synthese861. Abkürzungen862. Allgemeines863. Einkristallsturkturanalysen874. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe895.1.2. Reaktion m	2.1.3. Reaktion mit terminalen Alkinen	50
Charakterisierung512.1.4. Reaktion mit Diinen52Synthese52Charakterisierung54Mechanistische Betrachtungen592.1.5. Zusammenfassung622.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe63Die Ausgangsverbindungen642.2. Precursor64Synthese64Charakterisierung652.2.3. Chlorid-Abstraktion692.4.4. Reaktion mit terminalen Alkinen72Synthese72Cyclopentadienylkomplexe72Cyclopentadienylkomplexe75Trispyrazolylboratkomplexe76Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese81Charakterisierung822.2.6. Zusammenfassung84EXPERIMENTELLER TEIL	Synthese	50
2.1.4. Reaktion mit Diinen 52 Synthese 52 Charakterisierung 54 Mechanistische Betrachtungen 59 2.1.5. Zusammenfassung 62 2.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe 63 Metallacyclobutenkomplexe 63 Die Ausgangsverbindungen 64 2.2. Precursor 64 Synthese 64 Charakterisierung 65 2.2.3. Chlorid-Abstraktion 69 2.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen 72 Synthese 72 Cyclopentadienylkomplexe 74 Charakterisierung 75 Cyclopentadienylkomplexe 76 Reaktion mit H ₂ O 78 2.2.6. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL 86 1. Abkürzungen 86 3. Einkristallsturkturanalysen 86 3. Einkristallsturkturanalysen 87 4. DFT-Rechnungen 89 5.1. Phosphink	Charakterisierung	51
Synthese52Charakterisierung54Mechanistische Betrachtungen592.1.5. Zusammenfassung622.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe63Metallacyclobutenkomplexe63Die Ausgangsverbindungen642.2.1. Altgemeines64Synthese64Charakterisierung652.2.3. Chorid-Abstraktion692.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen72Synthese72Cyclopentadienylkomplexe72Cyclopentadienylkomplexe74Charakterisierung75Cyclopentadienylkomplexe75Trispyrazolylboratkomplexe76Reaktion mit HzpO78Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese81Charakterisierung822.2.6. Zusammenfassung862.2.6. Zusammenfassung862.4. Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese863. Einkristallsturkturanalysen874. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe89	2.1.4. Reaktion mit Diinen	52
Charakterisierung54Mechanistische Betrachtungen5921.15. Zusammenfassung6222.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe632.2.1. Altgemeines63Metallacyclobutenkomplexe63Die Ausgangsverbindungen642.2.2. Precursor64Synthese64Charakterisierung652.3. Chlorid-Abstraktion692.2.4. Reaktion mit terminaten Alkinen72Synthese72Cyclopentadienylkomplexe72Cyclopentadienylkomplexe74Charakterisierung75Cyclopentadienylkomplexe76Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese81Charakterisierung822.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese862.2.6. Zusammenfassung862.2.6. Zusammenfassung862.2.6. Zusammenfassung862.2.6. Zusammenfassung863. Einkristallsturkturanalysen874. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1. Phosphinkomplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe89S.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe89	Synthese	52
Mechanistische Betrachtungen592.1.5. Zusammenfassung622.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe632.2.1. Allgemeines63Metallacyclobutenkomplexe63Die Ausgangsverbindungen642.2.2. Precursor64Synthese64Charakterisierung652.2.3. Chlorid-Abstraktion692.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen72Synthese72Cyclopentadienylkomplexe74Charakterisierung75Cyclopentadienylkomplexe76Trispyrazolylboratkomplexe76Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese81Charakterisierung822.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese861. Abkürzungen862. Allgemeines863. Einkristallsturkturanalysen874. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1. Piosphinkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe89	Charakterisierung	54
2.1.5. Zusammenfassung 62 2.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe 63 Metallacyclobutenkomplexe 63 Die Ausgangsverbindungen 64 2.2.1. Allgemeines 64 Synthese 64 Charakterisierung 65 2.2.3. Chorid-Abstraktion 69 2.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen 72 Synthese 72 Cyclopentadienylkomplexe 72 Cyclopentadienylkomplexe 74 Trispyrazolylboratkomplexe 75 Cyclopentadienylkomplexe 76 Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 86 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL 86 1. Abkürzungen 86 2. Allgemeines 86 3. Einkristallsturkturanalysen 87 5. Synthese der Komplexe 89 5. 1. Phosphinkomplexe 89 5. 1. Ni	Mechanistische Betrachtungen	59
2.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe 63 2.2.1. Allgemeines 63 Metallacyclobutenkomplexe 63 Die Ausgangsverbindungen 64 2.2.2. Precursor 64 Synthese 64 Charakterisierung 65 2.2.3. Chlorid-Abstraktion 69 2.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen 72 Synthese 72 Cyclopentadienylkomplexe 72 Trispyrazolylboratkomplexe 74 Charakterisierung 75 Cyclopentadienylkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL	2.1.5. Zusammenfassung	62
2.2.1. Aligemeines 63 Metallacyclobutenkomplexe 63 Die Ausgangsverbindungen 64 2.2.2. Precursor 64 Synthese 64 Charakterisierung 65 2.2.3. Chlorid-Abstraktion 69 2.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen 72 Synthese 72 Cyclopentadienylkomplexe 72 Cyclopentadienylkomplexe 74 Charakterisierung 75 Cyclopentadienylkomplexe 76 Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL	2.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe	63
Metallacyclobutenkomplexe 63 Die Ausgangsverbindungen 64 2.2.2. Precursor 64 Synthese 64 Charakterisierung 65 2.2.3. Chlorid-Abstraktion 69 2.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen 72 Synthese 72 Cyclopentadienylkomplexe 72 Cyclopentadienylkomplexe 74 Charakterisierung 75 Cyclopentadienylkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL	2.2.1. Allgemeines	63
Die Ausgangsverbindungen642.2.2. Precursor64Synthese64Charakterisierung652.2.3. Chlorid-Abstraktion692.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen72Synthese72Cyclopentadienylkomplexe72Trispyrazolylboratkomplexe74Charakterisierung75Cyclopentadienylkomplexe76Reaktion mit H20782.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese81Charakterisierung822.2.6. Zusammenfassung822.2.6. Zusammenfassung863. Einkristallsturkturanalysen874. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe89	Metallacyclobutenkomplexe	63
2.2.2. Precursor 64 Synthese 64 Charakterisierung 65 2.2.3. Chlorid-Abstraktion 69 2.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen 72 Synthese 72 Cyclopentadienylkomplexe 72 Trispyrazolylboratkomplexe 74 Charakterisierung 75 Cyclopentadienylkomplexe 75 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL	Die Ausgangsverbindungen	64
Synthese64Charakterisierung652.2.3. Chlorid-Abstraktion692.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen72Synthese72Cyclopentadienylkomplexe72Trispyrazolylboratkomplexe74Charakterisierung75Cyclopentadienylkomplexe76Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese81Synthese81Charakterisierung822.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese81Charakterisierung822.2.6. Zusammenfassung84EXPERIMENTELLER TEIL	2.2.2. Precursor	64
Charakterisierung652.2.3. Chlorid-Abstraktion692.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen72Synthese72Cyclopentadienylkomplexe72Trispyrazolylboratkomplexe74Charakterisierung75Cyclopentadienylkomplexe76Reaktion mit Hr2O782.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese81Charakterisierung822.2.6. Zusammenfassung84EXPERIMENTELLER TEIL	Synthese	64
2.2.3. Chlorid-Abstraktion692.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen72Synthese72Cyclopentadienylkomplexe72Trispyrazolylboratkomplexe74Charakterisierung75Cyclopentadienylkomplexe76Trispyrazolylboratkomplexe76Reaktion mit H2O782.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese81Charakterisierung822.2.6. Zusammenfassung84EXPERIMENTELLER TEIL	Charakterisierung	65
2.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen 72 Synthese 72 Cyclopentadienylkomplexe 72 Trispyrazolylboratkomplexe 74 Charakterisierung 75 Cyclopentadienylkomplexe 75 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Reaktion mit H2O 78 2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL 86 1. Abkürzungen 86 3. Einkristallsturkturanalysen 87 4. DFT-Rechnungen 87 5. Synthese der Komplexe 89 5.1. Phosphinkomplexe 89 5.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe 89	2.2.3. Chlorid-Abstraktion	69
Synthese72Cyclopentadienylkomplexe72Trispyrazolylboratkomplexe74Charakterisierung75Cyclopentadienylkomplexe76Reaktion mit H2O782.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen81Synthese81Charakterisierung822.2.6. Zusammenfassung84EXPERIMENTELLER TEIL861. Abkürzungen863. Einkristallsturkturanalysen874. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1. Phosphinkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe81	2.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen	72
Cyclopentadienylkomplexe 72 Trispyrazolylboratkomplexe 74 Charakterisierung 75 Cyclopentadienylkomplexe 76 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Reaktion mit H ₂ O 78 2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL 86 1. Abkürzungen 86 2. Allgemeines 86 3. Einkristallsturkturanalysen 87 4. DFT-Rechnungen 87 5. Synthese der Komplexe 89 5.1.1. Vinylidenkomplexe 89 5.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe 94	Synthese	72
Trispyrazolylboratkomplexe 74 Charakterisierung 75 Cyclopentadienylkomplexe 75 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Reaktion mit H ₂ O 78 2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL	Cyclopentadienylkomplexe	72
Charakterisierung 75 Cyclopentadienylkomplexe 75 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Reaktion mit H2O 78 2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL	Trispyrazolylboratkomplexe	74
Cyclopentadienylkomplexe 75 Trispyrazolylboratkomplexe 76 Reaktion mit H ₂ O 78 2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL	Charakterisierung	75
Trispyrazolylboratkomplexe 76 Reaktion mit H ₂ O 78 2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL	Cyclopentadienylkomplexe	75
Reaktion mit H2O 78 2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL	Trispyrazolylboratkomplexe	76
2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen 81 Synthese 81 Charakterisierung 82 2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL	Reaktion mit H ₂ O	78
Synthese81Charakterisierung822.2.6. Zusammenfassung84EXPERIMENTELLER TEIL	2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen	81
Charakterisierung822.2.6. Zusammenfassung84EXPERIMENTELLER TEIL861. Abkürzungen862. Allgemeines863. Einkristallsturkturanalysen874. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1. Phosphinkomplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe94	Synthese	81
2.2.6. Zusammenfassung 84 EXPERIMENTELLER TEIL	Charakterisierung	82
EXPERIMENTELLER TEIL861. Abkürzungen862. Allgemeines863. Einkristallsturkturanalysen874. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1. Phosphinkomplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe94	2.2.6. Zusammenfassung	84
EXPERIMENTELLER TEIL861. Abkürzungen862. Allgemeines863. Einkristallsturkturanalysen874. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1. Phosphinkomplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe94		
1. Abkürzungen862. Allgemeines863. Einkristallsturkturanalysen874. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1. Phosphinkomplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe94		 86
2. Allgemeines863. Einkristallsturkturanalysen874. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1. Phosphinkomplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe94	1. Abkürzungen	86
3. Einkristallsturkturanalysen874. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1. Phosphinkomplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe94	2. Allgemeines	86
4. DFT-Rechnungen875. Synthese der Komplexe895.1. Phosphinkomplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe94	3. Einkristallsturkturanalysen	87
5. Synthese der Komplexe895.1. Phosphinkomplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe94	4. DFT-Rechnungen	87
5. Synthese der Komplexe 89 5.1. Phosphinkomplexe 89 5.1.1. Vinylidenkomplexe 89 5.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe 94		
5.1. Prosprinkomplexe895.1.1. Vinylidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe94	5. Synthese der Komplexe	89
5.1.1. vinyiidenkomplexe895.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe94	5.1. Mosphinkomplexe	89
5.1.2. Reaktion mit Propargylaikonol - Allenylidenkomplexe 94	5.1.1. vinylidenkomplexe	89
		94

5.1.3. Cyclische Oxycarbenkomplexe	101
5.1.4. Ru(III) Komplexe	105
5.2. Phosphinoaminkomplexe	111
5.2.1. Mono-Phosphinoaminkomplexe	111
5.2.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe	124
ANHANG	145

Kristallographische Daten

145

Allgemeiner Teil

1. Einleitung und Problemstellung

Koordinativ ungesättigte bzw. substitutionslabile Übergangsmetallverbindungen sind potentielle Katalysatoren in der organischen und metallorganischen Chemie. Es hat sich gezeigt, dass Komplexe mit zwei oder mehreren freien Koordinationsstellen in der Lage sind, katalytisch C-C-und C-Heteroatom-Bindungen zu knüpfen. Als Ausgangsverbindungen für eine Vielzahl stöchiometrischer katalytischer Transformationen Rutheniumund werden oft Halbsandwichkomplexe wie RuTp(COD)CI und [RuCp(CH₃CN)₂(L)]⁺ (L = CH₃CN, PR₃, CO, SbR₃, etc.) verwendet, die durch die jeweiligen labilen Liganden (Acetonitril bzw. 1,5-Cyclooctadien) eine, zwei oder drei Koordinationstellen zur Verfügung stellen können. Als Koliganden sollten im Zuge dieser Arbeit unterschiedliche Phosphine sowie erstmalig Phosphinoamine eingesetzt werden. (Schema 1).

Schema 1



Diese bifunktionellen Liganden sind durch Kondensationsreaktionen von Chlorphosphinen (R2PCI, R = Alkyl, Aryl) mit primären oder sekundären Aminen leicht zugänglich und können, ebenso wie Phosphinliganden, sowohl in ihren sterischen, als auch elektronischen Eigenschaften durch geeignete Wahl der Reste R bzw R' und R" modifiziert werden. Die Koordination an das Metallzentrum kann entweder κ^{1} über die Phosphingruppe, oder κ^{2} sowohl über die Phosphin- als auch über die Amino-Funktionalität des Phosphinoaminliganden erfolgen. In diesem Fall wäre der Bidentat-Ligand hemilabil über beide Heteroatome an das Metallzentrum gebunden und könnte durch die schwache N-Metall-Bindung eine Koordinationsstelle zur Bindung anderer Liganden freigeben. Derartige, labile Verbindungen entsprechen hochreaktiven pseudo-16-Elektronenkomplexen.

Komplexe vom Typ $[RuCp(CH_3CN)_2(L)]^*$ (L = Phosphin) stellen, bedingt durch die Labilität der Acetonitril-Liganden ein synthetisches Äquivalent für das 14-Elektronen Fragment $[RuCp(PR_3)]^*$ dar. Durch oxidative Kupplung von zwei Alkinen entstehen, über ein intermediär gebildetes Metallacyclopentatrien durch nucleophilen Angriff des Phosphins Allylcarbene, die in weiterer Folge zu η^4 -Butadienylcarbenen¹ reagieren. Dieser Umlagerungsschritt umfasst die Migration und C-H-Aktivierung des Phosphins.

¹ Rüba, E.; Merteiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Bustelo, E.; Puerta, M. C.; Valerga, P. Organometallics, 2002, 21, 2912.

5

Schema 2



Im Zuge dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob sich durch den Einsatz der bifunktionellen Phosphinoamine als Liganden Änderungen im Verlauf der Reaktion mit terminalen Alkinen ergeben.

Ruthenium Vinyliden-² und Allenylidenkomplexe³ spielen in der metallorganischen Chemie ebenfalls eine entscheidende Rolle. Sie treten in vielen stöchiometrischen Reaktionen und katalytischen Prozessen als Intermediate und Produkte auf, und dienen unter anderem als Katalysatoren für die Cyclisierung von Propargylalkoholen mit Allylalkoholen oder die ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) cyclischer Olefine. Eine charakteristische Reaktion dieser Verbindungen ist die Addition von Nucleophilen, wie Aminen, Alkoholen oder Phosphinen, an den Carbenkohlenstoff unter Ausbildung von Fischer-Carbenkomplexen. Der Einsatz bifunktioneller Liganden wie 2-Aminopyridin⁴ oder 2-Acetamidopyridinen⁵ begünstigt die Möglichkeit eines intramolekularen Angriffs an C_a die Bildung heteroatomstabilisierter Carbene.

Schema 3



Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten neue, neutrale und kationische mono- und disubstituierte Ruthenium-Cyclopentadienyl- und Trispyrazolylboratprecursoren mit verschiedenen Phosphinoaminliganden hergestellt und charakterisiert werden. Diese Verbindungen sollten in weiterer Folge auf ihre Reaktivität gegenüber terminalen Alkinen, Propargylalkoholen und ω-Alkinolen untersucht werden.

Weiters sollte die Reaktivität der durch Reaktion des Ruthenium-Trispyrazolylborat-Komplexes RuTp(COD)CI mit Phosphinen in siedendem Dimethylformamid entstehenden neutralen

² Bruce, M. I. Chem. Rev., 1991, 91, 197.

³ Bruce, M. I. Chem. Rev., 1998, 98, 2797.

⁴ Standfest-Hauser, C. M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2003, 2329.

⁵ Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. Organometallics, 2003, 688, 227.

Intermediate RuTp(PR₃)(DMF)Cl gegenüber terminalen Alkinen, Propargylalkoholen und ω -Alkinolen untersucht werden, um die dabei erhaltenen Ergebnisse mit den Daten aus den Reaktionen der Phosphinoamin-Komplexe gegenüberzustellen.

Gleichzeitig sollte auch nach neuen stabilen Ausgangsverbindungen für RuTp-Phosphinkomplexe gesucht werden, die unter milden Bedingungen die Synthese von z.B. Hydridkomplexen erlauben.

2. σ-Donorliganden

Phosphine

Phosphine sind in der metallorganischen Chemie als Koliganden hocheffektiver Katalysatoren von großer Bedeutung. Die Vorteile dieser Verbindungen vom Typ PR₃ (R= Alkyl, Aryl, OR', Cl, H) ergeben sich aus der einfache Synthese sowie der beinahe grenzenlosen Modifizierbarkeit. So lassen sich die Donor-/Akzeptor-Eigenschaften ebenso wie die sterischen Ansprüche dieser Liganden durch geeignete Auswahl der Substituenten gezielt steuern.

Phosphine sind neutrale Zwei-Elektonen-Donor-Liganden, die ebenso wie das CO-Molekül sowohl über eine σ -Bindung als auch über eine π -Rückbindung an das Metallzentrum koordinieren. Wie in Schema 4 dargestellt, bindet das freie Elektronenpaar des Phosphins in ein leeres d-Orbital des Metalls und bildet so die σ -Bindung aus. Zur Rückbindung kommt es durch Wechselwirkung zwischen einem besetzten d-Orbitals des Metalls und einem leeren σ^* -Orbital des Phosphins.



Die Donor-/Akzeptor-Eigenschaften von Phosphinen ändern sich mit den elektronischen Eigenschaften beträchtlich. Elektronenziehende Reste am Phosphin senken die σ -Donorkapazität und verstärken gleichzeitig die Rückbindung durch Absenkung der Energie des π -Akzeptor- σ^* -Orbitals. So können Phosphinliganden nach steigender π -Acidität und sinkenden σ -Donor-Eigenschaften gereiht werden. Alkylphosphine bauen die stärkste σ -Bindung zum Metallzentrum auf, während PF₃ ein ähnlich starker π -Akzeptor wie das CO-Molekül ist.



Im Jahre 1977 publizierte Tolman einen Übersichtsartikel, in welchem er eine Vielzahl von Mondentat-Phosphinen nach ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften klassifizierte.⁶ Die

⁶ Tolman, C. A. Chem. Rev., **1977**, 77, 313.

σ-Donorliganden

Einteilung nach Donor-/Akzeptor-Eigenschaften erfolgte durch Substitution eines CO-Liganden an Ni(CO)₄ durch unterschiedliche Phosphine. Der Vergleich der CO-Streckschwingungen der Produkte Ni(CO)₃PR₃ mittels Infrarotspektroskopie ist ein Maß für die Elektronendichte, die das Phosphin an das Metallzentrum liefert, also für die π -Rückbindung. Je stärker diese ausfällt, umso schwächer wird die C=O-Bindung und verschiebt die C-O-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen. Zur Einteilung des Platzbedarfs, den ein koordiniertes Phosphin beansprucht wird der Tolmansche Kegelwinkel θ herangezogen. Darunter versteht man den Öffnungswinkel des Kegels, der mit der Spitze 2.28 Å – entsprechend den van der Waals-Radien – vom Mittelpunkt des Phosphoratoms entfernt ist und die Substituenten einhüllt (Schema 5). Dabei reicht das Spektrum von sehr kleinen Phosphinen wie PH₃ ($\theta = 87^{\circ}$) bis hin zum sterisch sehr anspruchsvollen Tri-*tert*-Butylphosphin mit einem Kegelwinkel von 182°.



Ein weiterer Vorteil von Phosphinliganden ist die Detektierbarkeit mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie Das Isotop ³¹P ist ein Spin-¹/₂-Kern mit einer natürlichen Häufigkeit von 100%. Die Shift-Region umfasst eine Sweep-Weite von circa 1000 ppm. Sowohl die Verschiebung des Signals im ³¹P-NMR-Spektrum, das bei Koordination an das Metall üblicherweise tieffeldverschoben erscheint, als auch Phosphor-Kopplungskonstanten in Protonen und ¹³C-Spektren liefern charakteristische strukturelle Informationen über Komplexe mit Phosphinliganden.

8

σ-Donorliganden

Amine

Primäre, sekundäre und tertiäre Amine sind klassische Liganden in der Koordinationschemie, werden aber selten in der Metallorganischen Chemie eingesetzt. Amine sind ebenso wie die Phosphine neutrale Zwei-Elektronen-Donor-Liganden. Im Gegensatz zu den Phosphinen besitzen sie jedoch keine leeren Orbitale geeigneter Symmetrie für eine π -Wechselwirkung mit einem besetzten d-Orbital des Metalls. Aus diesem Grund kommt es lediglich zur Ausbildung einer σ -Bindung zwischen dem freien Elektronenpaar des Amins und einem leeren d-Orbital des Metalls.



Ein weiterer Grund für die vergleichsweise schwache Bindung der Amine an Übergangsmetallzentren sind die kurzen N-C-Bindungen und die daraus entstehenden sterischen Probleme. Um diesen Effekten entgegenzuwirken werden bevorzugt zwei- und mehrzähnige Verbindungen mit Stickstoffdonoren als Liganden in der Metallorganischen Chemie eingesetzt. Der Chelat-Effekt verstärkt die Bindung zum Metallzentrum und macht Amin-Chelat-Verbindungen zu häufig verwendeten Liganden. Schema 6 zeigt Beispiele für häufig eingesetzte Bi- und Tridentatliganden.

Schema 6

····Me Me

TMEDA = Tetramethylethylendiamin

Bipy = Bipyridin



Tp = Trispyrazoly/borat



Phen = Phenantrolin

Phosphinoamine

Im Rahmen dieser Arbeit werden bifunktionelle Liganden eingesetzt, die die Koordinationseigenschaften von Phosphinen und Aminen vereinen. Phosphinoamine mit einer oder mehreren direkten P-N-Bindungen wurden in den letzten Jahren in der Literatur vermehrt mit Aufmerksamkeit bedacht.⁷ Ein Vorteil dieser Verbindungen besteht in der einfachen Synthese aus kostengünstigen Ausgangsverbindungen. Die Herstellung erfolgt durch stöchiometrische Umsetzung eines primären oder sekundären Amins mit dem gewünschten Chlorphosphin (R₂PCI, R = Alkyl, Aryl) unter Abspaltung von HCl welches als Ammoniumhydrochlorid aus der Reaktionslösung entfernt wird. Auf diese Weise können eine große Anzahl an Phosphinoaminen zugänglich gemacht werden. Chirale Analogverbindungen können, wie kürzlich in dieser Arbeitsgruppe gezeigt werden konnte,⁸ durch Verwendung cyclischer Chlorphosphinderivate mit Obzw. N-Atomen im Ring in hohen Ausbeuten hergestellt werden. Durch die Vielfalt an bekannten Amin- und Chlorphosphinverbindungen, die sich jeweils in ihren elektronischen, sterischen und stereochemischen Eigenschaften unterscheiden, können Phosphinoamine für den jeweiligen Verwendungszweck maßgeschneidert werden. Schema 7 zeigt die gängigsten Typen von Phosphinoaminliganden.

Schema 7



Generell kann man zwischen einfachen Phosphinoaminen vom Typ A und Verbindungen mit zwei oder mehr Phosphino- bzw. Aminogruppen unterscheiden. Bei Liganden des Typs B sind die Phosphinoamineinheiten nicht direkt miteinander verbunden. Besitzt der brückende Aromat ebenfalls die Möglichkeit zur Koordination an das Metallzentrum, ergeben sich eine Reihe von PNP- bzw. PCP-Pinzerliganden. Im Gegensatz dazu fungiert bei C das Amin als Spacer im gezeigten Bisphosphinoamin. Aus dem Grundgerüst der Verbindungen B und C ergibt sich eine Vielzahl verschiedenster Koordinationsmodi an praktisch sämtliche Übergangsmetalle, die sich auch in der jüngeren Literatur widerspiegelt.⁹

Überraschenderweise, findet man im Gegensatz dazu verhältnismäßig wenige Publikationen, die sich mit der Koordinationschemie von Monophosphinoaminliganden vom Typ A beschäftigen. Während die Chemie der Koordination von Phosphinoamiden, Iminophosphinen,

⁷ Ansell, J.; Wills, M. Chem. Soc. Rev, 2002, 31, 259.

⁸ Benito-Garragori, D.; Pollak, M.; Mereiter, K.; Kirchner, K. Inorg. Chem., 2005, in press.

⁹ a) Fei, Z.; Dyson, P.J. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, in press. und Referenzen ebenda b) Appleby, T.; Woolins, D. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *235*, 121. und Referenzen ebenda c) Balakrishna, M. S.; Sreenivasa Reddy, V.; Krishnamurthy, S. S.; Nixon, J. F.; Burckett St. Laurent, J. C. T. R. *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *129*, 1, d)) Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 530. e) Mandal, S. K.; Nagana Gowda, G. A.; Krishnamurthy, S. S.; Nethaji, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 1016. f) Balakrishna, M. S.; Panda, R.; Mague, J. T. *Polyhedron*, **2003**, *22*, 587. g) Kühl, O.; Koch, T.; Somoza Jr., F. B.; Junk, P. C.; Hey-Hawkins, E.; Plat, D.; Eisen, M. S. J. *Organomet. Chem.*, **2000**, *604*, 116. h) Balakrishna, M. S.; Panda, R.; Smith Jr., D. C.; Klaman, A.; Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *599*, 159. i) Balakrishna, M. S.; Ramaswamy, K.; Abhyankar, R. M. *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *560*, 131. j) Fenske, D.; Maczek, B.; Maczek, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, *623*, 1113.

Bisphosphinoaminen und Iminodiphosphinen an Übergangsmetallzentren Gegenstand einer großen Anzahl von Veröffentlichungen ist, wurden neutrale Phosphinoamine vergleichsweise selten als Liganden eingesetzt.

Die Einteilung der Phosphinoamine erfolgt nach der Anzahl der Aminogruppen die an das Phosphorzentrum gebunden sind (Schema 8). Die Stabilität nimmt mit steigender Zahl der am Phosphor gebundenen Aminogruppen ab.

Schema 8



Die P-N-Bindung der in dieser Arbeit als Liganden eingesetzten Monophosphinoamine, wird in Gegenwart von Basen nicht angegriffen, während Zugabe von Säuren zum Aufbrechen der P-N-Bindung und Ausbildung neuer Liganden führt.¹⁰ Besitzen die Monophosphinoamine ein Proton, besteht die Möglichkeit zur N-H-Aktivierung. Schema 9 gibt einen Überblick über prinzipielle Koordinationsmodi an Übergangsmetalle.



Neutrale Phosphinoamine des Typs R₂PNHR' favorisieren unabhängig von den elektronischen Eigenschaften und Oxidationsstufe des Übergangsmetallzentrums die Bindung über das Phosphoratom des Phosphinoaminliganden (**A**). Durch Umsetzung von Chrom, Molybdän und Wolfram-Precursoren mit zwei Äquivalenten der Phosphinoamine Ph₂NHR (R = Ph, C₆H₁₁, Bu^t) wurden Bis-Phosphinoaminkomplexe des Typs *cis*-[M(CO)₄{Ph₂PNHR}₂] erhalten.¹¹ Im Falle von Nickel wurden durch Reaktion von NiCl₂¹² bzw. Ni(CO)₂(PPh₃)₂¹¹ mit Ph₂PNHPh in THF bzw.

¹⁰ a) Priya, S.; Balakrishna, M. S.; Mague, J. T.; Mobin, S. M. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 1272. b) Burrows, A. D.; Mahon, M. F.; Palmer, M. T.; Varrone, M. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1695. c) M. S. Balakrishna, S. S. Krishnamurthy, *Ind. J. Chem.* **1991**, *30A*, 536. d) Newton, M. G.; King, R. B. Chang, M.; Gimeno, J. *J. Am. Chem.* Soc. **1978**, *100*, 1632.

¹¹ a) Kühl, O.; Blaurock, S.; Sieler, J.; Hey-Hawkins, E. *Polyhedron*, **2001**, *20*, 111. b) Priya, S.; Balakrishna, M. S.; Mague, J. T. J. Organomet. Chem., **2003**, 679, 116.

¹² Kühl, O.; Junk, P. C.; Hey-Hawkins, E. Z. Anorg. Allg. Chem., 2000, 626, 1591.

CH₂Cl₂ wurden ebenfalls Komplexe, in denen der Phosphinoaminligand $\kappa^{1}(P)$ am Metallzentrum koordiniert ist, isoliert. Die Reaktion von Ni(PPh₃)₂Cl₂ mit Ph₂PNHPh in Gegenwart von Zinkstaub in Dimethoxyethan als Lösungsmittel führte unter Aufbrechen der P-N-Bindung zur Bildung des zweikernigen Komplexes [Ni₂(μ -PPh₂)(μ -NPhPPh₂)(Ph₂PNHPh₂)₃] in dem ein Phosphinoaminligand sowie PPh₂ als Brücken zwischen den beiden Nickelatomen fungieren.^{9c} P-N gebrückte Komplexe des Typs **C** wurden auch bei der Umsetzung von Pd(II)- und Pt(II)-Verbindungen mit Phosphinoaminen erhalten.^{9c} Für diese Übergangsmetalle wurde auch das Aufbrechen der P-N-Bindung und Ausbildung von neuen P-O-Liganden und deren Koordination an das Metallzentrum beobachtet.^{11b}

Frühe Übergangsmetalle wie Ti, Zr und Hf sollten die Koordination des "harten" Amino-Zentrums der Phosphinoaminliganden unter Ausbildung von Komplexen des Typs **B** bevorzugen. Solche Komplexe sind jedoch in der Literatur nicht bekannt. Die Reaktion des Phosphinoamids LiNPhPPh₂ mit Ti- und Zr-Precursoren lieferte Komplexe des Typs **F**.⁹⁶ P-N gebrückte Spezies des Typs **D** werden in der Literatur nicht beschrieben.

Halbsandwich-Phosphinoaminkomplexe sind nur für die Metalle Eisen und Mangan literaturbekannt.¹³ Die Phosphinoaminliganden werden leicht durch Zugabe von Basen (DBU, KOBu^t) unter Bildung von instabilen Iminophosphinen deprotoniert (Schema 10).





Durch ihre einfache Herstellung und leichte Modifizierbarkeit in ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften werden Übergangsmetallkomplexe mit Phosphinoaminliganden sowohl bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen in stöchiometrischen Reaktionen als auch als Katalysatoren in Zukunft ein breites Anwendungsspektrum finden.

Schema 11 gibt einen Überblick über die im Zuge dieser Arbeit eingesetzten Phosphinoaminliganden.

¹³ Geicke, J.; Lorenz, I. P.; Mürschel, P.; Polborn, K. Z. Naturforsch., **1997**, 52b, 593.

Schema 11



3. Übergangsmetall-Carbene

Nicht erst seit der Verleihung des diesjährigen Chemie-Nobelpreises an die Metallorganiker R, Grubbs, D. Schrock und Y. Chauvin stehen Übergangsmetall-Carbenkomplexe im Mittelpunkt des öffentlichen Interesses. Ruthenium-Carbenkomplexe gehören zu den effektivsten Katalysatoren für Ringschlussmetathese-, Cross Metathese- und ringöffnende Metathese Polymerisationsreaktionen von Olefinen. Schema 12 illustriert die Bindungsverhälnisse von Carbenen. Sie besitzen ein besetztes sp²-Orbital (freies Elektronenpaar) und ein elektrophiles leeres p_z-Orbital.



Schema 12

Zwischen dem sp²-Orbital des Carbens und einem leeren d-Orbital des Übergangsmetalls wird eine σ-Bindung ausgebildet. Das leere p_z-Orbital des Methylens besitzt die richtige Symmetrie zur Ausbildung einer π -Bindung mit einem besetzten d-Orbital des Metalls. Carbene sind also ebenso wie Phosphine σ -Donor- π -Akzeptorliganden die sich, abhängig von den Substituenten am Carbenkohlenstoff, maßgeblich in ihren elektronischen Eigenschaften und Reaktivitäten unterscheiden.

Der erste Übergangsmetall-Carben-Komplex (CO)₅W(=COCH₃CH₃) wurde im Jahr 1964 von E. O. Fischer synthetisiert.¹⁴ Fischer-Carbene mit Heteroatom-Substituenten (z.B. -OR, -NR₂, -SR, -CI) werden durch π -Rückbindung des Heteroatoms in deren p_z-Orbital stabilisiert. Schema 13 veranschaulicht die daraus resultierenden Resonanzstrukturen.





Aus der Resonanzstruktur II ist ersichtlich, dass bei dieser Art von Komplexen das Metallzentrum formal negativ geladen ist. Dabei wird Elektronendichte vom Carben abgezogen, weshalb das positiv polarisierte Kohlenstoffatom als Elektrophil reagiert. Weiters wird die Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung verlängert und besitzt partiellen Einfachbindungscharakter. Daher wird der positiv polarisierte Carben-Kohlenstoff nucleophil angegriffen.

Übergangsmetall-Komplexe in denen das Metallzentrum elektrophilen Charakter besitzt, wurden 1973 erstmals von Schrock synthetisiert.¹⁵ Der Carben-Kohlenstoff ist elektronenreich und wird deshalb von Elektrophilen angegriffen.

Späte Übergangmetalle bilden bevorzugt Fischer-Carben-Komplexe, während frühe Übergangsmetalle die Ausbildung von Schrock-Carbenen favorisieren.

Das für Carbenkomplexe etablierte Bindungsschema ist auch auf Carbene mit kumulierten Doppelbindungen wie Vinylidene und Allenylidene anwendbar.



Vinyliden



Allenyliden

¹⁴ Fischer, E. O.; Maasbol, A. Angew. Chemie, Int. Ed. Engl., 1964, 3, 580.

¹⁵ Schrock, R. R. J. Am. Chem. Soc., **1974**, *96*, 6796.

Spezieller Teil

1. Phosphinkomplexe

1.1. Der Precursor

Als Ausgangsverbindung für die im Folgenden beschriebenen Reaktionen wurde RuTp(COD)Cl (1)16 (COD = 1,5-Cyclooctadien) eingesetzt. Der Hydrotispyrazolylborat (Tp)–Ligand unterscheidet sich sowohl durch seine sterischen als auch durch seine elektronischen Eigenschaften deutlich von den isoelektronischen Cp- und Cp*-Liganden. Zum einen ist sein Raumbedarf mit einem Kegelwinkel von etwa 180° erheblich höher als bei Cp (100°) und Cp* (146°). Zum anderen sind die freien Elektronenpaare im Tp-Liganden an den Stickstoffatomen der Pyrazole lokalisiert und die Koordination ans Metallzentrum (Ru) erfolgt über die Ausbildung von σ -Bindungen, wobei drei Koordinationsstellen besetzt werden. Die Rigidität des sterisch anspruchsvollen Tp-Liganden (faciale Anordnung) erzwingt mit drei weiteren Koordinationsstellen die Ausbildung oktaedrischer Geometrie.

Schema 1



Im Gegensatz zu dem entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplex RuCp(COD)Cl,¹⁷ bei dem das 1,5-Cyclooctadien bei moderaten Bedingungen freigesetzt wird, sind im Falle von RuTp(COD)Cl sowohl hohe Temperaturen (mind. 110°C) als auch längere Reaktionszeiten notwendig, um eine Substitution des COD-Liganden zu ermöglichen.

1.2. Vinylidenkomplexe

1.2.1. Allgemeines

Der Chemie von Vinyliden-Übergangsmetallkomplexen wurde in den letzten Jahren vermehrt Aufmerksamkeit gewidmet.¹⁸ Vinylidenkomplexe treten als Zwischenstufen in stöchiometrischen

¹⁶ Gemel, C.; Trimmel, G.; Slugovc, C.; Kremel, S.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. Organometallics, **1996**, *15*, 3998.

¹⁷ a) Albers, M. O.; Oosthuizen, H. E.; Robinson, D. J.; Shaver, A.; Singleton, E. J. J. Organomet. Chem., **1985**, 282, C49. b) Albers, M. O.; Robinson, D. J.; Shaver, A.; Singleton, E. J. Organometallics, **1986**, 5, 2199.

¹⁸ a) Bruce, M. I. Chem. Rev., **1991**, *91*, 197. b) Trost, B. M. Angew. Chem., **1995**, *107*, 285. c) Ting, P. C.; Lin, Y. C.; Lee, G. H.; Cheng, M. C.; Wang, Y. J. Am. Chem. Soc., **1996**, *118*, 6433. d) Bianchini, C.; Peruzzini, M.; Romerosa, A.; Zanobini, F. Organometallics, **1995**, *14*, 3152. e) Bianchini, C.; Innocenti, P.; Peruzzini, M.; Romerosa, A.; Zanobini, F. Organometallics, **1996**, *15*, 272. f) Werner, H.; Wiedmann, R.; Steinert, P.; Wolf, J. Chem. Eur. J., **1997**, *3*, 127. g) Duran, R. P.; Amorebieta, V. T.; Colussi, A. J. J. Am. Chem. Soc., **1987**, *109*, 3154.

und katalytischen Reaktionen auf. Als Beispiele für Katalysen mit Rutheniumkomplexen sind etwa die Zyklisierung von Dienalkinen,¹⁹ die Dimerisierung von HC=C-Bu^t,²⁰ die Zyklisierung von Propargylalkoholen mit Allylalkoholen²¹ oder die Kondensation von Alkinen und Allylalkoholen²² zu β , γ -ungesättigten Ketonen zu nennen. Dabei wurde die Bildung von Vinylidenkomplexen ausführlich erörtert.² Einige wichtige Reaktionen von Rutheniumvinylidenkomplexen sind in Schema 2 zusammengefasst.

Schema 2



Das dem Ruthenium benachbarte α -Kohlenstoffatom des Vinylidens ist elektrophil und kann mit Nucleophilen wie zum Beispiel primären und sekundären Aminen²³ oder Alkoholen²⁴ zu Fischer Carben-Komplexen reagieren. Weiters ist das β -Kohlenstoffatom nucleophil und reagiert mit Elektrophilen zu Carbin-Komplexen.²⁵ Das β -Kohlenstoffatom kann in Gegenwart von starken Basen wie beispielsweise LDA und n-BuLi reversibel deprotoniert werden, wobei Alkinylkomplexe^{26, 23} erhalten werden.

Erst kürzlich konnte im Zuge der weiteren Erforschung der Chemie des Tp-Liganden innerhalb unserer Arbeitsgruppe gezeigt werden,²⁷ dass der neutrale Vinylidenkomplex RuTp(PPh₃)(CI)(=C=CHPh) ein effizienter Precursor für die Dimersierung von terminalen Alkinen ist (Schema 3).

¹⁹ Merlic, C. A.; Pauly, M. E. J. Am. Chem. Soc., **1996**, *118*, 11319.

²⁰ Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Kumegawa, N.; Satoh, T.; Satoh, J. Y. J. Am. Chem. Soc., **1991**, 113, 9604.

²¹ Trost, B. M.; Flygare, J. A. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 5476.

²² Trost, B. M.; Dyker, G.; Kulawiec, R. J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 7809.

²³ Bianchini, C.; Peruzzini, M.; Romerosa, A.; Zanobini, F. Organometallics, 1995, 14, 3152.

²⁴ Ouzzine, K.; Le Bozec, H.; Dixneuf, P. H. J. Organomet. Chem., **1986**, 317, C25.

²⁵ Estruelas, M. A.; Lopez, A. M.; Ruiz, N.; Tolosa, J. I. Organometallics, **1997**, 16, 4657.

²⁶ Bruce, M. I.; Hall, B. C.; Zaitseva, N. N.; Skelton, B. W.; White, A. H. J. Organomet. Chem., 1996, 522, 307.

²⁷ Slugovc, C.; Mereiter, K.; Zobetz, E.; Schmid, R.; Kirchner, K. Organometallics, **1996**, *15*, 5275.







1X - 11, WESI3, 7-50, 2-50

Aus diesem Grund sollten im Zuge dieser Arbeit neue neutrale Vinylidenkomplexe mit sterisch anspruchsvolleren Endgruppen hergestellt und auf ihre Reaktivität untersucht werden.

1.2.2. Synthese

Die Synthese der neutralen Vinylidenkomplexe RuTp(PPh₂Pr^{*i*})(=C=CHR)Cl (R = C₆H₅, C₆H₄-OMe, C₄H₃S, Fc, C₆H₄-Fc, C₆H₉) erfolgte durch Umsetzung von 1 mit 1 Äquivalent PPh₂Pr^{*i*} in siedendem DMF und anschließender Reaktion mit dem entsprechenden Alkin in CH₂Cl₂. Die Reaktion verläuft über das hochreaktive Intermediat RuTp(PPh₂Pr^{*i*})(Cl)(DMF). Der DMF-Ligand ist η^1 -O gebunden und äußerst labil. ²⁸ In weiterer Folge wird DMF durch ein Acetylenmolekül substituiert. In Gegenwart von sterisch anspruchsvollen Liganden sind η^2 - Acetylenkomplexe nicht stabil und lagern sich in einer 1,2-H-Wanderung in die entsprechenden stabileren Vinylidenkomplexe um (Schema 4).



²⁸ Gemel, C.; Trimmel, G.; Slugovc, C.; Mereiter, K.; Kremel, S.; Schmid, R.; Kirchner, K. Organometallics, **1996**, *15*, 3998.

Spezieller Teil

Phosphinkomplexe

Der intermediär gebildete RuTp(PPh₂Prⁱ)(Cl)(DMF)-Komplex konnte in diesem Fall nicht isoliert werden, während es im Fall von RuTp(PPh₃)(Cl)(DMF) gelungen ist, den Komplex zu isolieren und sowohl spektroskopisch als auch mittels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.²⁹ Bemerkenswert ist, dass selbst in Gegenwart eines Überschusses an Phosphin kein Hinweis auf Bildung des Bisphosphinkomplexes RuTp(PPh₂Prⁱ)₂Cl gefunden werden konnte. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt, und es konnten nur freies Phosphin und der Monophosphinkomplex detektiert werden. Wird die Reaktion jedoch mit PPh3 durchgeführt, wird der Bisphosphinkomplex RuTp(PPh₃)₂CI gebildet.²⁸ Der Grund für dieses Verhalten liegt offensichtlich im höheren sterischen Anspruch von PPh₂Prⁱ im Vergleich zu PPh₃. Die Lösung mit dem DMF-Intermediat wurde zur Trockene eingedampft, in Methylenchlorid aufgenommen und das entsprechende Alkin zugegeben (1 Äquivalent). Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe von orange nach dunkelrot änderte. Nach Einengen der Lösung wurden die neutralen Vinylidenkomplexe 2a-2f durch Zugabe von Ether und Petrolether in moderaten Ausbeuten (45-81%) isoliert. Bei den Verbindungen handelt es sich um orange bis rosafarbene, luftstabile Feststoffe, die sich in Lösung an Luft innerhalb einiger Tage zu den entsprechenden CO-Komplexen umlagern (siehe Reaktion mit Methanol).

1.2.3. Charakterisierung

Die Verbindungen **2a-f** wurden mittels ¹H-, ¹³C{¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen ein Dublett für das Vinylidenproton zwischen 4.77 und 5.53 ppm. Die Aufspaltung dieses Signals mit Kopplungskonstanten zwischen 3.2 und 3.9 Hz rührt von einer schwachen Kopplung mit dem Phosphoratom (⁴*J*_{HP}-Kopplung) des Phosphinliganden her. Aus der Symmetrie des RuTp-Komplexes (drei unterschiedliche Coliganden) ergeben sich im Protonenspektrum drei unterschiedliche Sets von Pyrazolyl-Signalen im Verhältnis 1:1:1. Die charakteristische Tieffeld-Resonanz des Vinyliden α-Kohlenstoffatomatoms wird im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zwischen 365.3 und 368.6 ppm beobachtet. Durch die Kopplung mit dem Phosphoratom des Phosphinliganden (²*J*_{CP}) ist dieses Signal in ein Dublett mit Kopplungskonstanten von 19-20 Hz aufgespalten. Das C_β-Kohlenstoffatom erscheint als schmales Dublett bei 106.5-115.0 ppm mit Kopplungskonstanten von etwa 1.5 Hz. Die ³¹P-Resonanzen liegen zwischen 40.7 und 43.0 ppm. Die chemischen Verschiebungen der übrigen Resonanzen sind wenig informativ und werden hier nicht diskutiert. Alle Daten stehen im Einklang mit den NMR-Daten anderer literaturbekannter Ruthenuim Tp-Vinylidenkomplexe.³⁰ Die charakteristischen Daten der Komplexe **2a-f** sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

	H-NMR (δ, ppm)	¹³ C ² NMR	(δ, ppm)	¹ P-NMR (δ, ppm)
έ	C _β -H	Ca	C _β	PPh ₂ Pr ¹
2 a	5 19	36610	112.9	42.3
2b	5.14	368.6	112.0	41.6
² 2ĉ.	5.53	* 365-3 *	106.5	42.4
2d	4.94	366.3	106:8	43.0
2e	5.17	366.7	113.1	4111
2f	4.77	369.2	. 115.0	40.7

 ²⁹ Slugovc, C.; Sapunov, V. N.; Wiede, P.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1997**, 4209.
 ³⁰ Gemel, C.; Kickelbick, G.; Schmid, R.; Kirchner, K. J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1997**, 2119.

Von Komplex **2c** konnten durch Überschichten der Reaktionslösung mit einer Mischung aus Diethylether/Petrolether (1:1) Kristalle erhalten werden, die für eine Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Festkörperstruktur von **2c** ist in Abbildung 1 dargestellt.



Abbildung 1

Festkörperstruktur von **2c** mit 20 % Schwingungsellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(25) 1.812(3), Ru-N(2) 2.094(2), Ru-N(4) 2.136(2), Ru-N(6) 2.231(3), Ru-P 2.350(1), Ru-Cl 2.388(1), Ru-C(25)-C(26) 171.4(3).

Die Koordinationsgeometrie des Komplexes ist annährend oktaedrisch, wobei alle Bindungswinkel zwischen 83° und 97° bzw. 168° und 178° liegen. Die beiden Ru-N(Tp) Bindungslängen cis zur Vinylidengruppe sind deutlich kürzer als die trans zum Vinyliden, was auf einen merklichen trans-Einfluss, den der Vinyliden-Ligand als starker π -Akzeptor ausübt, zurückzuführen ist. Die Ru-C(25) Bindung ist mit einer Länge von 1.812(3) Å vergleichbar mit der anderer neutraler RuTp-Vinylidenkomplexe, aber etwas kürzer als in kationischen RuTp Vinylidenkomplexen. So betragen die jeweiligen Ru-C Bindungslängen in den Komplexen RuTp(PPh₃)(=C=CHPh)CI und RuTp($\kappa^{1}(P)$ -Å.³¹ Ph₂PCH₂CH₂OMe)(=C=CHPh)C! 1.801(4) bzw. 1.810(3) während sie in [RuTp(Me₂NCH₂CH₂NMe₂)(=C=CHPh)]⁺, und [RuTp(Ph₂PCH₂CH₂NMe₂)(=C=CHPh)]⁺ 1.820(5) und 1.821(5) Å betragen.³² Die Ru=C=C Gruppe weicht mit einem Winkel von 171.4° zwischen den Atomen C(26), C(25) und Ru ein wenig von der linearen Anordnung ab. Die kurze C(25)-C(26) Bindungslänge von 1.312(4) Å spiegelt eine Bindungsordnung zwischen Doppelund Dreifachbindung wider, wie sie auch bei anderen Vinylidenkomplexen beobachtet wird.^{29, 30, 31}

1.2.4. Reaktion mit Methanol

Aus der Literatur³⁰ ist bekannt, dass Vinyliden Komplexe mit Methanol zu Fischer Carben-Komplexen reagieren können. So reagiert etwa der Komplex RuTp(PCy₃)(=C=CHSiMe₃)Cl in Methanol schon bei Raumtemperatur zu dem Alkoxycarben Komplex RuTp(PCy₃)(=C(OMe)Me)Cl. Es sollte nun am Beispiel von RuTp(PPh₂Pr¹)(=C=CHPh)Cl (**2a**) untersucht werden, ob der analoge Alkoxycarben Komplex erhalten werden kann. **2a** wurde in Methanol 40 Stunden lang bei 80°C gerührt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von orange auf gelb änderte. Nach Einengen der Lösung wurde durch Zugabe von Petrolether ein gelber Feststoff erhalten.

³¹ Pavlik, S.; Gemel, C.; Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. J. Organomet. Chem., 2001, 301, 617.

³²a) Gemel, C.; Wiede, P.; Mereiter, K.; Sapunov, V. N.; Schmid, R.; Kirchner, K. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1996, 4071.
b) Trimmel, G.; Slugovc, C.; Wiede, P.; Mereiter, K.; Sapunov, V. N.; Schmid, R.; Kirchner, K. Inorg. Chem., 1997, 36, 1076.

Zur Charakterisierung des Produktes wurden ¹H-, ¹³C{¹H}–und ³¹P{¹H}–NMR-Spektren aufgenommen. Weder das ¹H- noch das ¹³C-Spektrum zeigte einen Hinweis auf den Carbenkomplex (¹³C-Alkoxy-Carben Verschiebung: 312 ppm), allerdings wurde im ¹³C-Spektrum eine Resonanz bei 205.7 ppm detektiert, was auf einen Carbonyl-Liganden (-CO) hindeutet. Durch die Kopplung mit dem Phosphoratom des Phosphins ist dieses Signal in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 17 Hz aufgespalten. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei dem isolierten Produkt um den Carbonylkomplex RuTp(PPh₂Prⁱ)(CO)CI (**3**) handelte (Schema 5). Die Struktur von **3** wurde auch mittels Einkristallröntgendiffraktometrie bestätigt. Geeignete Kristalle wurden durch Etherdiffusion in eine Acetonlösung von **3** erhalten. Die Kristallstruktur von **3** ist in Abbildung 2 dargestellt.



Wird **2a** in Methanol unter Anwesenheit von Luftsauerstoff gerührt, wird die Vinyliden-C=C-Bindung oxidativ gespalten und man erhält ebenfalls **3**. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Literatur, wo durch Reaktion mit Luftsauerstoff Vinyliden-Komplexe in die jeweiligen CO-Komplexe überführt wurden.^{18d} Leider konnte der bei der Reaktion entstandene Benzaldehyd nicht spektroskopisch nachgewiesen werden. Weiters ist zu bemerken, dass der gewünschte Alkoxy-Carben-Komplex trotz rigorosem Luftauschluß nicht erhalten werden konnte.



Abbildung 2

Festkörperstruktur von $3 \cdot (C_2H_5)_2O$ mit 30 % Schwingungsellipsoiden. $(C_2H_5)_2O$ wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(10) 1.863(4), Ru-N(2) 2.093(1), Ru-N(4) 2.139(1), Ru-N(6) 2.117(1), Ru-P 2.3495(4), Ru-Cl 2.3911(7), Ru-C(10)-O(1) 174.5(2).

Wie bei **2c** entspricht auch die Koordinationsgeometrie von **3** einem verzerrten Oktaeder. Wieder ist die Ru-N(2) Bindungslänge *cis* zum Chlorid mit 2.093(1) Å erheblich kürzer als die Ru-N(4) und die Ru-N(6) Bindungslängen mit 2.139(1) bzw. 2.117(1) Å. Die Ru-C(10) Bindungslänge beträgt 1.863(4) Å und liegt damit im für koordiniertes Kohlenmonoxid typischen Bereich.

1.2.5. Zusammenfassung

Die neuen neutralen Vinylidenkomplexe RuTp(PPh₂Pr['])(=C=CHR)CI (R = C₆H₅, C₆H₄-OMe, C₄H₃S, Fc, C₆H₄-Fc, C₆H₉) konnten durch Reaktion von RuTp(COD)CI über das DMF-Intermediat RuTp(PR₃)(DMF)CI und anschließender Reaktion mit terminalen Alkinen in moderaten Ausbeuten (45-81%) hergestellt und vollständig charakterisiert werden. Das zeigt, dass dieser Syntheseweg auch auf die Synthese sterisch anspruchvollerer Vinylidenkomplexe anwendbar ist. Der Vinylidenkomplex RuTp(PPh₂Pr['])(=C=CHPh)CI reagiert in Methanol in Gegenwart von Luftsauerstoff zu dem Carbonylkomplex RuTp(PPh₂Pr['])COCI.

22

1.3. Reaktion mit Propargylalkoholen - Allenylidenkomplexe

1.3.1. Allgemeines

Übergangsmetall-Allenylidenkomplexe sind in der Literatur seit dreißig Jahren bekannt. Die ersten Allenylidenkomplexe wurden 1976 gleichzeitig von Fischer³³ und Berke³⁴ durch Reaktion von Lewis Säuren (BF₃, AlEt₃) mit Amino-Vinylcarbenkomplexen unter Abspaltung von Ethanol synthetisiert (Schema 6).

Schema 6

$$M(CO)_{5} = C(OEt)CH = CPh(NEt)_{2} + EX_{3} - - - M(CO)_{5} = C = C = CPh(NEt_{2})$$

 $[M = Cr, W, EX_3 = BF_3 (Cr), AlEt_3 (W)$

Nach dieser ersten Entdeckung begann die Suche nach einer einfachen und universell anwendbaren Methode zur direkten Darstellung von Allenylidenkomplexen aus einfach zugänglichen Ausgangsmaterialien. 1982 wurde von Selegue der kationische Allenylidenkomplex [RuCp(=C=C=CPh₂)(PMe₃)₂]PF₆ durch direkte Aktivierung eines Propargylalkohols (in diesem Fall 2-Propin-1-ol) mit RuCp(PMe₃)₂Cl in Gegenwart von NH₄PF₆ dargestellt³⁵ (Schema 7).





Im ersten Schritt der Reaktion koordiniert der Propargylalkohol "side on" an den *in situ* generierten 16-Elektronen Rutheniumkomplex und lagert sich in weiterer Folge via 1,2-H-Shift in den Hydroxyvinylidenkomplex um. Dieser reagiert durch spontane Abspaltung von Wasser zum Allenylidenkomplex weiter.

Auf diesem Weg konnte seitdem eine Vielzahl von Übergangsmetall-Allenylidenkomplexen hergestellt werden, deren Reaktivitäten und katalytische Anwendungen Gegenstand vieler Publikationen und Übersichtsartikel sind.³⁶ Ein Großteil dieser Literatur befasst sich mit Ruthenium-Allenylidenen, deren charakteristische Eigenschaften und typische Reaktivitäten im Folgenden überblicksmäßig angeführt sind.

³⁴ Berke, H. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1976**, 15, 624.

³³ Fischer, E. O.; Kalder, H.–J.; Franck, A.; Köhler, F. H.; Huttner, G. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1976, 15, 623.

³⁵ Selegue, J. P. Organometallics, **1982**, *1*, 217.

³⁶ a) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1627. b) Rigaut, S.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1585. c) Bruce, M. I. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 2797.

Die direkte Aktivierung von Propargylalkoholen durch Rutheniumkomplexe hängt sowohl von den elektronischen Eigenschaften der *in situ* generierten 16-Elektronen Spezies, als auch von der Art der Substituenten am Propargylalkohol ab. So stabilisieren elektronenreiche Rutheniumzentren im Fall von [RuCp*(PMe₂Ph)₂]^{*,37} RuCp*(κ^2 (P,O)-Pr[/]PCH₂CO₂Me)Cl³⁸ oder RuCp*(PEt₃)₂Cl³⁹ den intermediär entstehenden Hydroxyvinylidenkomplex [Ru(=C=CHR₂OH], während elektronenärmere Metallzentren wie in [RuCp(PMe₃)₂]^{*,35} oder [Ru(C₆H₆)(PMe₃)Cl]^{*,40} die Bildung von Allenylidenkomplexen förden. Ausgehend von RuCp*(κ^2 (P,O)-Pr[/]PCH₂CO₂Me)Cl und RuCp*(PEt₃)₂Cl konnten die isolierten Hydroxyvinylidenkomplexe mittels Säulenchromatographie über saures Aluminiumoxid in die entsprechenden Allenylidenkomplexe übergeführt werden. [RuCp*(=C=CHCH₂OH)(PMe₂Ph)₂]PF₆ war unter gleichen Bedingungen stabil und reagierte nicht unter Wasserabspaltung zum Allenyliden weiter.

Eine Einschränkung der von Selegue eingeführten Methode zu Synthese von Allenylidenkomplexen ergibt sich bei der Verwendung von alkylsubstituierten Propargylalkoholen (Schema 8).



In diesen Fällen kann die Wasserabspaltung vom Hydroxyvinyliden (**A**) nicht nur zum gewünschten Cummulen (**B**)⁴¹, sondern auch unter Ausbildung einer konjugierten Doppelbindung zu Alkenylvinylidenen (**C**)^{42,39} oder zu Produktgemischen aus Allenyliden- und Alkenylvinylidenkomplexen (**B** und **C**)⁴³ führen.

Allenylidene besitzen zwei elektrophile Zentren (C_{α} , C_{γ}) und ein nucleophiles Zentrum (C_{β}), an denen Reaktionen stattfinden können. Typische Reaktionen von Ruthenium-Allenylidenkomplexen sind in Schema 9 dargestellt.

³⁷ Le Lagadec, R.; Roman, E.; Toupet, L.; Müller, U.; Dixneuf, P. H. Organometallics, 1994, 13, 5030.

³⁸ Braun, T., Steinert, P.; Werner, H. J. Organomet. Chem., **1995**, 488, 169.

³⁹ Bustelo, E.; Tenorio, M. J.; Puerta, M. C.; Valerga, P. Organometallics, **1999**, *18*, 4563.

⁴⁰ Le Bozec, H.; Pilette, D.; Dixneuf, P. H. Organometallics, **1992**, *11*, 809.

⁴¹ De los Rios, I.; Tenorio, M. J.; Puerta, M. C.; Valerga, P. J. Organomet. Chem., **1997**, 549, 221.

⁴² a) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Borge, J.; Garcia-Granda, S. Organometallics, **1997**, *16*, 3178.

⁴³ Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Gonzalez-Cueva, M.; Lastra, E.; Borge, J.; Garcia-Granda, S.; Perrez-Carreno,

E. Organometallics, 1996, 15, 2137.



Schema 9

Addition von Nucleophilen wie Alkoholen,⁴⁴ Wasser⁴⁵ oder Alkoxiden⁴⁶ erfolgt am dem Ruthenium am nächsten liegenden α -Kohlenstoffatom des Allenylidens unter Ausbildung von heteroatomstabilisierten Fischercarbenkomplexen. Ist jedoch der Raumbedarf der am Ruthenium koordinierten Halbsandwichliganden⁴⁷ und/oder der sterische Anspruch der Phosphin-Koliganden (z.B. PPr₃) groß,⁴⁸ wird der elektrophilere α -Kohlenstoff gegen nucleophilen Angriff abgeschirmt und die Addition erfolgt am γ -Kohlenstoffatom unter Ausbildung von Acetylidkomplexen. Addition von Elektrophilen erfolgt am negativ polarisierten β -Kohlenstoffatom des Allenylidens. So können durch Addition eines Protons durch Umsetzung mit Tetrafluorborsäure⁴⁹ oder Terakis-[3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl]-borsäure⁵⁰ Ruthenium-Carbinkomplexe synthetisiert werden.

Ruthenium-Allenylidenkomplexe werden auch als Katalysator-Vorstufen bei Ringschluß-Metathese Reaktionen von α, ω -Diolefinen⁵¹ oder bei der Ringöffnenden Metathese-Polymerisiation cyclischer Olefine (ROMP)⁵² eingesetzt.

Während kationische Ruthenium-Allenylidenkomplexe in der metallorganischen Chemie sowohl in stöchiometrischen als auch in katalytischen Reaktionen ein sehr breites Anwendungsspektrum finden und deshalb auch Gegenstand intensiver Untersuchungen sind, wurden neutrale Ruthenium-Allenylidenkomplexe bisher nur selten beschrieben. Die Halbsandwichkomplexe

⁴⁵ Esteruelas, M. A.; Gomez, A. V.; Lahoz, F. J.; Onate, E.; Oro, L. A. Organometallics, **1996**, *15*, 3423.

⁴⁴ Pilette, D.; Ouzzine, K.; Le Bozec, H.; Dixneuf, P. H. Organometallics, **1992**, *11*, 809.

⁴⁶ Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E. J. Organomet. Chem., **1994**, 474, C27.

⁴⁷ Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lopez-Gonzales, M. C.; Borge, J.; Garcia-Granda, S. *Organometallics*, **1997**, *16*, 4453.

⁴⁸ Esteruelas, M. A.; Gomez, A. V.; Modrego, J.; Onate, L. A. Organometallics, **1997**, *16*, 5826.

⁴⁹ Rigaut, S.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. Organometallics, 2003, 22, 3980.

⁵⁰ Bustelo E.; Tenorio, M. J.; Mereiter, K.; Puerta, M. C.; Valerga, P. Organometallics, 2002, 21, 1903.

⁵¹ Fürstner, A.; Liebl, M.; Lehmann, C. W.; Picquet, M.; Kunz, R.; Bruneau, C.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. Chem. Eur. J., **2000**, 6, 1847.

⁵² Castarlenas, R.; Semeril, D.; Noels, A. F.; Demonceau, A.; Dixneuf, P. H. J. Organomet. Chem., 2002, 663, 235.

RuCp*(=C=C=CPh₂)(Prⁱ₂PCH₂CO₂Me)CI,³⁸ und RuTp(PPh₃)(=C=C=CPh₂)CI⁵³ sowie Komplexe des Typs Ru(=C=C=CR₂)(CI)₂(DMSO)₂ (R = Ph, p-C₆H₄F, p-C₆H₄CI, p-C₆H₄OMe)⁵⁴ sind literaturbekannt, wobei letztere als Prekatalysatoren bei ROMP-Reaktionen eingesetzt wurden.

Ruthenium-Trispyrazolylborat-Allenylidenkomplexe sind in der Literatur ebenfalls wenig bekannt. Bisher wurden lediglich der zuvor erwähnte neutrale und ein kationischer Allenyliden-Komplex⁵⁵ isoliert.

Aus diesem Grund sollte im Zuge der vorliegenden Arbeit, die Reaktivität von RuTp-Komplexen mit sterisch unterschiedlich anspruchsvollen Phosphinliganden ausgehend von 1 gegenüber der direkten Aktivierung von Propargyalkoholen untersucht werden.

1.3.2. Synthese der Allenylidene

RuTp(COD)Cl (1) wurde in siedendem DMF mit einem Äquivalent Phosphin PR₃ (R = PPr_{3}^{i} , PPh₂Pr^{*i*}, PPh₃) für zwei Stunden gerührt. Der bei dieser Reaktion entstehende, hochreaktive Komplex RuTp(PR₃)(DMF)Cl wurde nicht isoliert, sondern direkt mit den Propargylalkoholen HC=CCPh₂OH, HC=CCFc₂OH (Fc = Ferrocenyl), HC=CC(Ph)MeOH und 1-Ethinylcyclohexanol in CH₂Cl₂ umgesetzt (Schema 10).





⁵³ Buriez, B.; Burns, I. D.; Hill, A. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Wilton-Ely, J. D. E. T. Organometallics, **1999**, *18*, 1504.

⁵⁴ Abdallaoui, I. A.; Semeril, D.; Dixneuf, P. H. J. Mol. Catal. A: Chem., 2001, 182-183, 577.

⁵⁵ Tenorio, M. A. J.; Tenorio, M. J.; Puerta, M. C.; Valerga, P. Organometallics, 1997, 16, 5528.

Die Reaktionslösungen des DMF-Intermediates wurden in allen Fällen nach Abziehen des Lösungsmittels in Methylenchlorid aufgenommen und mit dem entsprechenden Propargylalkohol versetzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Einengen der Methylenchlorid-Lösungen und Fällung mit Diethylether und Petrolether.

Zuerst wurde 1 mit PPh₂Pr^{*i*} und PPr^{*i*} und HC≡CCPh₂OH (1 Äquivalent) umgesetzt. Die Reaktionslösungen wurden über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von orange zu violett änderte. Nach Aufarbeitung wurden die neutralen Hydroxyvinylidenkomplexe **4a** und **4b** in moderaten Ausbeuten (63% und 59%) als schwarzviolette, luftstabile Feststoffe isoliert.

Nun wurden die Hydroxyvinylidenkomplexe **4a** und **4b** durch Dehydratisierung in die entsprechenden Allenylidenkomplexe umgewandelt. Dazu wurde **4a** in Methylenchlorid über Nacht auf Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung wurde der Allenylidenkomplex **5a** in guter Ausbeute (83%) isoliert. **5a** kann auch durch Säulenchromatographie von **4a** über saures Aluminiumoxid mit Aceton als Laufmittel erhalten werden. **4b** wurde in CH_2CI_2 aufgenommen und über saures Aluminiumoxid chromatographiert (Laufmittel: Aceton) wobei der Allenylidenkomplex **5b** in 76% Ausbeute erhalten wurde.

Bemerkenswert ist, dass **4b** im Gegensatz zu **4a** durch spontane Dehydratisierung (Erhitzen auf Rückfluß in Methylenchlorid) nicht vollständig in **5b** umgewandelt werden konnte, sondern Produktgemische aus Hydroxyvinyliden- (**4b**) und Allenylidenkomplex (**5b**) isoliert wurden. Durch die stärkeren π -Donoreigenschaften von PPr^j₃ gegenüber PPh₂Pr^j wird die Elektronendichte am Metallzentrum erhöht, was zur größeren Stabilisierung des Hydroxyvinylidenkomplexes **4b** gegenüber Wasserabspaltung führt.⁵⁶

Umsetzung von 1 mit einem Äquivalent PPh₃ und anschließende Reaktion des DMF-Intermediates RuTp(PPh₃)(DMF)CI mit HC=CCPh₂OH (1 Äquivalent) in CH₂Cl₂ bei 60°C Ölbadtemperatur über Nacht lieferte nach Aufarbeitung den Allenylidenkomplex **5c** in 62% Ausbeute. Die Komplexe **5a-5c** sind dunkelviolette auch in Lösung luftstabile Feststoffe.

1 wurde auch mit PPh₂Pr^{*i*} und 1,1-Diferrocenyl-2-propin-1-ol (1 Äquivalent) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde acht Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von orange nach dunkelblau änderte. Nach Aufarbeitung wurde **5d** in guter Ausbeute (76%) isoliert. **5d** ist ein blauschwarzer Festsoff, der sowohl im Feststoff als auch in Lösung luftstabil ist. Die Bildung des Hydroxyvinylidenkomplexes wurde bei dieser Reaktion nicht beobachtet. Dies kann durch einen substantiellen Beitrag der mesomeren Acetylid-Grenzstruktur (**II**) erklärt werden. Durch den elektronenschiebenden Effekt der Ferrocenylgruppen wird das Allenyliden (**I**) gegenüber dem Hydroxyvinyliden stabilisiert (Schema 11). Bei **5d** handelt es sich ebenfalls um einen an Luft sowohl als Feststoff als auch in Lösung stabilen Komplex.

Schema 11



⁵⁶ Touchard, D.; Dixneuf, P. H. Coord. Chem. Rev., 1998, 178-180, 409.

Weiters wurde **1** mit PPh₂Pr^{*i*} und einem Äquivalent 3-Phenyl-3-butin-2-ol in Methylenchlorid umgesetzt. Die Lösung wurde acht Stunden lang auf Rückfluss erhitzt. Dabei änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von orange zu dunkelrot. Durch Ausfällen mit Ether und Petrolether wurde der Alkenylvinylidenkomplex **6** in einer Ausbeute von 65% isoliert. Bei **6** handelt es sich um einen dunkelroten, luftstabilen Feststoff, der sich in Lösung an Luft langsam zersetzt. Umlagerung zum Allenylidenkomplex wurde nicht beobachtet.

Bei der Reaktion von **1** mit PPh₂Pr^{*i*} und 1-Ethinylcyclohexanol wurde nach Rühren der Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur nach Aufarbeitung der orangefarbene Alkenylvinylidenkomplex **7** durch spontane Dehydratisierung des intermediär entstehenden Hydroxyvinylidenkomplexes in 53% Ausbeute erhalten (Schema 12).

Schema 12



Die Bildung des Allenylidenkomplexes wurde auch bei höheren Reaktionstemperaturen nicht beobachtet. Derselbe Vinylidenkomplex (2f) wurde auch durch Reaktion von 1 mit 1-Ethinylcyclohexen erhalten.

1.3.3. Charakterisierung

Die Verbindungen **4a**, **4b**, **5a-d**, **6** und **7** wurden mittels ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Von **5b** und **5c** wurden Infrarot-Spektren aufgenommen. Im ¹H-NMR-Spektrum der Hydroxyvinylidenkomplexe **4a** und **4b** erkennt man die Signale für das Vinylidenproton bei 5.20 und 4.89 ppm. Durch Kopplung mit dem Phosphoratom des Phosphinliganden sind beide Signale in Dubletts, mit Kopplungskonstanten (⁴*J*_{*HP*}) von 3.8 bzw. 3.7 Hz, aufgespalten. Die Protonen der Hydroxygruppen erscheinen als breite Singuletts bei 4.36 und 3.66 ppm. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zeigen für das dem Ruthenium benachbarte α-Kohlenstoffatom die für Vinylidenkomplexe zu erwartenden Tieffeld-Resonanzen bei 358.2 und 358.5 ppm mit ²*J*_{*CP*}-Kopplungen von 18.4 und 17.6 Hz. Die β-Kohlenstoffatome werden als schmale Dubletts bei 119.4 und 121.7 ppm mit Kopplungskonstanten von 1.5 Hz (³*J*_{*CP*}) beobachtet. Die γ-Kohlenstoffe sind Dubletts bei 75.4 bzw. 75.7 Hz mit Kopplungskonstanten von 2.3 und 1.5 ppm (⁴*J*_{*CP*}). Die ³¹P-NMR-Spektren zeigen Singuletts bei 40.5 und 40.3 ppm.

Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Allenylidenkomplexe **5a-d** zeigen für das α -Kohlenstoffatom Signale zwischen 313 und 290 ppm, die durch Kopplung mit den Phosphinliganden in Dubletts mit ²J_{CP}-Kopplungskonstanten von ungefähr 20 Hz aufspalten. Die ß- und γ -Kohlenstoffe der kummulierten Doppelbindungen erscheinen zwischen 241 und 199 ppm (C_B) bzw. 146 und 158 ppm (C_{γ}) als Singuletts oder schmale Dubletts. Die charakteristischen NMR-Daten der Allenylidenkomplexe **5a-d** sind in Tabelle 2 gegenübergestellt.

Tabelle 2

	1. State 13C.	NMR (δ, pp	m)) (# % a)	_ <u></u> (C_a)_[Hz];	J _{CP} (C _β) [Hz]	J _{CP} (C _y) [Hž]	³¹ P-NMR(δ;ppm)
	Cα	C _β	Çγ				PR ₃
5â	313.3	233.7	146.8	21.5	1.5	1.5	42.5
.5b	317.3	241.1	146.9	19.2	1.5	1.5	41.8
5c	313.7	230.5	146.1	22.2	3.1	3.1	38.9
5d	190.1	199.5	158.7	19.9		2.3	52.7

Die von den Verbindungen **5b** und **5c** aufgenommenen Infrarot-Spektren zeigen die B-H Streckschwingungen v (BH) bei 2469 und 2464 cm⁻¹. Die starke v(=C=C=C) Bande wird bei 1907 bzw. 1911 cm⁻¹ beobachtet.

Die Strukturen von **5a** und **5d** wurden außerdem mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Geeignete Kristalle konnten in beiden Fällen durch Überschichten von CH_2CI_2 Lösungen mit einem Gemisch aus Ether und Petrolether (Verhältnis: 1:1) erhalten werden. Die Kristallstrukturen von **5a** und **5d** sind in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt.



Abbildung 3

Kristallstruktur von **5a** mit 50 % Schwingungsellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-N(2) 2.092(1), Ru-N(4) 2.112(2), Ru-N(6) 2.181(2), Ru-C(25) 1.862(2), Ru-P 2.328(1), Ru-Cl 2.377(1), C(25)-C(26) 1.259(3), C(26)-C(27) 1.349(3), Ru-C(25)-C(26) 163.6(2), C(25)-C(26)-C(27) 171.9(2).



Abbildung 4

Kristallstruktur von **5d** mit 50 % Schwingungsellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-N(2) 2.089(2), Ru-N(4) 2.108(2), Ru-N(6) 2.188(2), Ru-C(25) 1.889(2), Ru-P 2.3214(4), Ru-CI 2.4166(4), C(25)-C(26) 1.254(2), C(26)-C(27) 1.365(2), Ru-C(25)-C(26) 168.8(2), C(25)-C(26)-C(27) 175.0(2).

Die Koordinationsgeometrien beider Komplexe entsprechen einem verzerrten Oktaeder, wobei alle Bindungswinkel zwischen 81° und 97° bzw. 169° und 177° liegen. Die beiden Ru-N(Tp) Bindungslängen *cis* zur Allenylidengruppe (Ru-N(2) und Ru-N(4)) sind deutlich kürzer, als die *trans* zum Allenyliden, was auf einen merklichen *trans*-Einfluss, den der Allenyliden-Ligand als starker π -Akzeptor ausübt, zurückzuführen ist. Die Längen der Ru=C Doppelbindungen (Ru-C(25)) bei **5a** und **5d** betragen 1.862(2) und 1.889(2) Å und sind damit deutlich länger als die Ru=C Doppelbindungen in neutralen Vinylidenkomplexen (z.B. 1.812(3) in **2c**). Die Abstände zwischen α und β -C (C(25)-C(26)) spiegeln mit 1.259(2) und 1.254(2) Å eine Bindungsordnung zwischen Doppel- und, Dreifachbindung wider, während die C_β-C_v (C(26)-C(27)) Bindungen mit 1.349(3) und 1.365(2) eindeutig Doppelbindungscharakter aufweisen. Dieses lang-kurz-lang Bindungsmuster lässt sich durch den wesentlichen Beitrag der mesomeren Alkinyl-Grenzstruktur erklären. (Schema 13).



Die Allenylidengruppen sind mit Ru-C(25)-C(26) Winkeln von 163.6(2) bzw. 168.8(2)° leicht abgewinkelt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Strukturdaten gut mit den für andere Ruthenium-Allenylidenkomplexe ermittelten Daten übereinstimmen ^{39,41,53,55}

Bemerkenswert ist, dass der Allenylidenkomplex **5a** in einer Elementarzelle mit zwei kristallographisch unabhängigen, chemisch äquivalenten und stereochemisch strukturisomeren Molekülen pro asymmetrischer Einheit kristallisiert. Die beiden Komplexe unterscheiden sich sehr deutlich in der Orientierung des Allenyliden-Substitiuenten. Dieser ist bei Komplex **5a** (Abbildung 3) mit einem Ru-C(25)-C(26) Winkel von 163.8(2)° wesentlich stärker gewinkelt, als der zweite Komplex **5a*** mit einem Ru-C(25)-C(26) Winkel von 171.2(2)°. Abbildung 5 zeigt die Überlagerung von **5a** mit dem invertierten Komplex **5a***.



Abbildung 5

Überlagerung von **5a** mit **5a***. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **5a***: Ru-N(2) 2.0963(17), Ru-N(4) 2.1291(18), Ru-N(6) 2.2065(18), Ru-C(25) 1.860(2), Ru-P 2.3330(5), Ru-CI 2.3855(51), C(25)-C(26) 1.267(3), C(26)-C(27) 1.355(3), Ru-C(25)-C(26) 171.2(2), C(25)-C(26)-C(27) 174.3(2).

Im ¹H-NMR-Spektrum von **6** findet man bei 5.22 ppm das für das Vinylidenproton charakteristische Signal als Dublett mit einer ⁴*J*_{HP}-Kopplung von 3.8 Hz. Die Signale der beiden Wasserstoffe der endständigen CH₂-Gruppe erscheinen, bedingt durch ihre unterschiedliche chemische Umgebung, als zwei schmale Dubletts bei 5.12 und 4.89 ppm mit ²*J*_{HP}-Kopplungen von jeweils 1.1 Hz. Im ¹³C{¹H}-Spektrum findet man das Dublett des α -Kohlenstoffes des Vinylidens bei 362.0 ppm mit einer Kopplungskonstante von 19.2 Hz. Die weiteren Signale der Alkenylvinylidengruppe (=C=CH-C(Ph)=CH₂) wurden bei 137.4 (C_v), 112.1 (C₆) und 109.8 (=CH₂) ppm detektiert.

Das Protonenspektrum von **7** zeigt das Signal für das Vinylidenproton bei 4.77 ppm. Dieses Signal ist durch Kopplung mit dem Phosphoratom des Phosphinliganden in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 3.2 Hz aufgespalten. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erscheinen die der Vinylidengruppe zugeordneten Signale bei 369.2 (C_a) und bei 115.0 (C_β) ppm mit Kopplungskonstanten von 19.2 und 1.5 Hz. Die beiden Kohlenstoffe der Doppelbindung im Cyclohexenring wurden als Singulets bei 126.1 und 116.8 ppm detektiert.

Kristalle von 7, die durch Überschichten einer CH_2CI_2 -Lösung mit Ether und Petrolether im Verhältnis 1:1 entstanden, wurden mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Abbildung 6 zeigt die Festkörperstruktur von 7.



Abbildung 6

Festkörperstruktur von 7 mit 20 % Schwingungsellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(25) 1.827(4), Ru-N(2) 2.089(3), Ru-N(4) 2.112(3), Ru-N(6) 2.217(3), Ru-P 2.343(1), Ru-Cl 2.383(1), C(25)-C(26) 1.291(6), Ru-C(25)-C(26) 172.1(3). Die Koordinationsgeometrie von 7 entspricht einem verzerrten Oktaeder mit allen Bindungswinkeln zwischen 83 und 97° und 168 und 178°. Die Struktur von 7 ist dem durch Umsetzung von 1 mit 2-Ethinylthiophen erhaltenen Vinylidenkomplex 2c sehr ähnlich und stimmt in Bindungslängen und – winkeln mit literaturbekannten Vinylidenkomplexen überein.^{29,30,31}

1.3.4. Reaktion mit Nucleophilen

Während kationische Allenylidenkomplexe mit Nucleophilen an den positiv polarisierten α - und γ -Kohlenstoffen zu Fischercarben-^{44,45,46} und Acetylidkomplexen^{47,48} reagieren, findet sich in der Literatur kein derartiges Reaktionsverhalten bei neutralen Allenylidenkomplexen.⁵⁷ Der neutrale Osmiumkomplex OsCp*(=C=C=CPh₂)(PPrⁱ₃)Cl zeigte keinerlei Reaktivität gegenüber Nucleophilen wie z.B. Alkoholen oder Diphenylphosphin. Als Gründe für die schwächere Elektrophilie der α - und γ -Kohlenstoffe wurden die Basizität des Phosphins (PPrⁱ₃), die starken π -Donor-Eigenschaften des Chlorid-Liganden und die höhere Basizität des Osmiums im Vergleich zu Ruthenium angeführt.

Da Reaktionen an neutralen Ruthenium-Allenylidenkomplexen bislang nicht publiziert wurden, wurde zunächst die Reaktivität gegenüber Nucleophilen untersucht. Dazu wurden **5a**, **5c** und **5d** mit MeOH, HNEt₂ und PHPh₂ umgesetzt. Die Reaktionen wurden sowohl bei Raumtemperatur, als auch in CH₂Cl₂, Methanol und Toluol unter Rückfluss durchgeführt. Die Reaktionszeiten wurden zwischen zwei Stunden und zwei Tagen variiert. In allen Fällen war keinerlei Reaktion zu beobachten.

Die Ursache für die Inaktivität der Allenylidenkomplexe gegenüber Nucleophilen liegt vermutlich ebenfalls an der generell höheren Elektronendichte neutraler Halbsandwich-Allenylidenkomplexe im Gegensatz zu kationischen Allenylidenkomplexen, als auch an den π -Donor Eigenschaften der Koliganden (PR₃, Cl⁻). Dadurch wird die Elektrophilie der Allenylidenkohlenstoffe, insbesondere von C_a entscheidend herabgesetzt.

1.3.5. Reaktion mit Elektrophilen - Carbinkomplexe

Während C_{α} und C_{γ} elektrophil reagieren (Schema 9), stellt das β -Kohlenstoffatom das nucleophile Zentrum des Allenylidenliganden dar. So sind sowohl kationische^{49,50} als auch neutrale Allenylidenkomplexe⁵⁷ in der Lage, Elektrophile am C_{β} Kohlenstoff unter Ausbildung von Vinylcarbin-Komplexen zu addieren. Deshalb wurde auch die Reaktivität gegenüber Elektrophilen, insbesondere Protonen, der im Zuge dieser Arbeit erhaltenen Allenylidenkoplexe durch Umsetzung mit Säuren untersucht.

Zuerst wurde **5a** bei Raumtemperatur mit Trifluoressigäure (4 Äquivalente) umgesetzt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von violett zu gelb änderte. Leider konnten nach Aufarbeitung nur nicht identifizierbare Produktgemische isoliert werden. Daher wurden die Experimente im NMR-Rohr wiederholt. **5a**, **5c** und **5d** wurden mit Trifluoressigsäure in CD₂Cl₂ bei -80°C umgesetzt, wobei sich die Farbe der Lösung im Fall von **5a** und **5c** sofort von violett nach gelb und im Fall von **5d** von dunkelblau nach grün änderte (Schema 14). Diese Reaktion ist reversibel. Durch stöchiometrische Zugabe von Triethylamin wurden die Carbinkomplexe **8a**, **8b** und **8c** quantitativ in die Allenylidenkomplexe **5a**, **5c** und **5d** überführt, was sowohl durch die Farbänderung von gelb bzw. grün zu violett bzw. blau, als auch durch NMR-Spektroskopie bestätigt wurde.

⁵⁷ Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; Lopez, A. M.; Ruiz, N.; Tolosa, J. I. Organometallics, 1998, 17, 3479.
Schema 14



Die bei der Reaktion entstandenen Carbinkomplexe **8a-c** wurden mittels ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen die Carbinkohlenstoffatome C_a der Verbindungen **8a-c** im Gegensatz zu den korrespondierenden Allenylidenkomplexen ins Tieffeld verschoben als Dubletts bei 324.4, 326.4 und 328.5 ppm mit Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungen von 15.2, 14.2 und 18.0 Hz. Die β -Kohlenstoffe erscheinen um etwa 100 ppm hochfeldverschoben bei 129.5, 129.9 und 131.0 ppm als Singulets. Die C_Y-Kohlenstoffe der Vinylcarbineinheit wurden als Singulets mit Verschiebungen von 181.1, 181.2 und 185.4 ppm beobachtet. Die Signale sind um etwa 40 ppm gegenüber den Y-Kohlenstoffatomen der Allenylidene ins Tieffeld verschoben. Die β -Wasserstoffatome konnten durch Überlagerung mit den Trispyrazolylborat- und Phenylsignalen nicht detektiert werden. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Vinylcarbine zeigen im Vergleich zu den Allenylidenspektren eine Tieffeldverschiebung um etwa 2 ppm und wurden bei 43.9, 42.2 und 54.8 ppm beobachtet.

Die Verbindungen **8a-c** zersetzen sich auch unter Inertgas bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten und konnten daher nicht als Feststoffe isoliert werden.

1.3.6. Zusammenfassung

Der bei der Reaktion von RuTp(COD)CI mit PR₃ (R = PPh₂Pr^{*i*}, PPh₃, PPr^{*i*}₃) in DMF intermediär entstehende Komplex RuTp(PR₃)(DMF)CI wurde mit den Propargylalkoholen HC=CCPh₂OH, HC=CCFc₂OH, HC=CC(Ph)MeOH und 1-Ethinylcyclohexanol umgesetzt.

Die Reaktion mit 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol lieferte bei Raumtemperatur die neutralen Hydroxyvinylidenkomplexe RuTp(PPh₂Pr['])(=C=CHCPh₂OH)Cl und RuTp(PPr[']₃)(=C=CHCPh₂OH)Cl in moderaten Ausbeuten. Der analoge Hydroxyvinylidenkomplex mit PPh3 als Koligand wurde zwar beobachtet, aber nicht isoliert, sondern durch Erhitzen der Reaktionslösung direkt in den RuTp(PPh₃)(=C=C=CPh₂)Cl Allenylidenkomplex übergeführt. Ebenso konnten die Hydroxyvinylidene RuTp(PPh₂Pr¹)(=C=CHCPh₂OH)Cl und RuTp(PPr¹₃)(=C=CHCPh₂OH)Cl zu den Allenylidenkomplexen RuTp(PPh₂Pr')(=C=C=CPh₂)CI und RuTp(PPr'₃)(=C=C=CPh₂)CI umgesetzt werden. Dabei zeigte sich, dass sterisch anspruchsvolle Phosphinliganden wie PPh₂Pr' oder PPr'₃ den Hydroxyvinylidenkomplex stabilisieren und dadurch die Wasserabspaltung zum Allenylidenkomplex erschwert wurde. Durch Umsetzung des Intermediates RuTp(PPh₂Pr_i)(DMF)CI mit 1,1-Diferrocenyl-2-propin-1-ol konnte schon bei Raumpemperatur direkt der Allenylidenkomplex RuTp(PPh₂Pr')(=C=C=CFc₂)Cl isoliert werden. Bei dieser Reaktion konnte der Hydroxyvinylidenkomplex nicht detektiert werden, was auf eine Stabilisierung des Allenylidens durch die elektronenschiebenden Ferrocenylgruppen zurückzuführen ist (siehe Schema 11). Die Allenylidenkomplexe konnten in Ausbeuten von 59-83% erhalten werden. Die Reaktion mit 3-Phenyl-3-butin-2-ol lieferte den Alkenylvinylidenkomplex RuTp(PPh₂Pr¹)(=C=CHC(Ph)=CH₂)Cl

Phosphinkomplexe

Durch Ausbildung einer zum Vinyliden konjugierten Doppelbindung konnte dieser Komplex nicht in den Allenylidenkomplex umgewandelt werden. Durch Reaktion mit 1-Ethinylcyclohexanol wurde durch spontane Dehydratisierung direkt der Vinylidenkomplex RuTp(PPh₂Pr['])(=C=CHC₆H₉)CI erhalten. Die neutralen Allenylidenkomplexe erwiesen sich als unreaktiv gegenüber Nucleophilen, während bei der Reaktion mit Trifluoressigsäure die Vinylcarbinkomplexe [RuTp(PR₃)(=C-CH=CR')]⁺ (R = PPh₂Pr['], PPh₃; R' = Ph, Fc) erhalten werden konnten.

1.4. Cyclische Oxycarbenkomplexe

1.4.1. Allgemeines

Cyclische Übergangsmetall-Oxycarbenkomplexe wurden erstmalig 1963 von King durch die Reaktion von NaMn(CO)₅ und 1,3-Dibrombutan in THF hergestellt.⁵⁸ Die Struktur und der Reaktionsmechanismus wurden erst 1971 von Casey et.al.⁵⁹ aufgeklärt. Die Reaktion verläuft über einen dinuclearen anionischen Acylmangankomplex (I).⁶⁰ Dieses Anion wird durch intramolekularen Angriff des Alkylbromids am Acylsauerstoffatom abgefangen und so der cyclische Carbenkomplex (II) ausgebildet (Schema 15).





Die am häufigsten verwendete Methode zur Darstellung cyclischer Oxycarbenkomplexe basiert auf der Koordination von ω -Alkinolen an späte Übergangsmetallzentren.⁶¹ Der Mechanismus dieser Reaktion verläuft über den intramolekularen nucleophilen Angriff der Hydroxygruppe am elektrophilen C_a-Kohlenstoffatom des intermediär entstehenden Vinylidenkomplexes (Schema 16).



⁵⁸ King, R. B. J. Am. Chem. Soc., **1963**, 85, 1922.

⁵⁹ Casey, C.P. Chem. Commun., 1971, 1220.

⁶⁰ Casey, C. P.; Anderson, L. J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 3554.

⁶¹ Chisholm, M. H.; Clark, H. C. J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 1532.

Phosphinkomplexe

Die Bildung des Vinylidenkomplexes (II) verläuft über 1,2-H-Wanderung aus dem η^2 -koordinierten Alkinkomplex (I). Der Oxycarbenkomplex (III) wird anschließend durch intramolekularen Angriff des Hydroxysauerstoffatoms und 1,3-H-Shift erhalten. Dieser einfache Syntheseweg ermöglichte den Zugang zu einer Reihe von cyclischen Übergangsmetall-Oxycarbenkomplexen.⁶²

Ruthenium-Oxycarbenkomplexe werden in der Literatur nur selten beschrieben. Bei nahezu allen literaturbekannten Beispielen handelt es sich um kationische Fünf-⁶³ und Sechs-Ringsysteme.⁶⁴ Der einzige literaturbekannte Ruthenium 2-Oxacycloheptylidenkomplex [Ru(indenyl)(PPh₃)₂(=C₆H₁₀O)]PF₆⁶⁵ wurde in der Arbeitsgruppe von Gimeno synthetisiert. Da im Zuge dieser Arbeit Reaktionen des Ruthenium-Trispyrazolylborat-Fragments untersucht wurden, und sich bei der Reaktion mit Propargylalkoholen gezeigt hat, dass Hydroxyvinylidenkomplexe stabilisiert werden, sollte auch die Reaktivität gegenüber ω -Alkinolen mit unterschiedlicher Kettenlänge untersucht werden.

1.4.2. Synthese

RuTp(COD)CI (1) wurde in DMF in Gegenwart der Phosphine PPh₂Pr^{*i*} und PPh₃ (1 Äquivalent) für zwei Stunden auf Rückfluss erhitzt. Die bei dieser Reaktion entstehenden hochreaktiven Intermediate RuTp(PR₃)(DMF)CI (R = PPh₂Pr^{*i*}, PPh₃) wurden nicht isoliert, sondern direkt mit den Alkinolen 3-Butin-1-ol, 4-Pentin-1-ol und 5-Hexin-1-ol umgesetzt (Schema 17).

Schema 17



Alle Reaktionen wurden nach Abdampfen von DMF in Methylenchlorid als Lösungsmittel durchgeführt. Bei Zugabe von 3-Butin-1-ol (1.1 Äquivalente) wurde schon nach einigen Minuten Reaktionszeit ein Farbumschlag von orange auf dunkelrot beobachtet; -ein Hinweis auf die Entstehung des Vinylidenkomplexes. Nach 20 Minuten änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von rot auf gelb. Der Reaktionsfortgang wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach vierstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung eingeengt und durch Zugabe von Ether und Petrolether die hellgelben Verbindungen **9a** und **9b** in guten Ausbeuten von 74% und

⁶² Weyershausen, B.; Dötz, K. H. Eur. J. Inorg. Chem., 1999, 1057.

⁶³ a) Keller, A.; Jasionka, B.; Glowiak, T.; Ershov, A.; Matusiak, R. *Inorg. Chim. Acta*, 2003, 344, 49. b) Leung, W. H.; Chan, E. Y. Y.; Williams, I. D.; Wong, W. T. *Organometallics*, 1997, 16, 3234. c) Hansen, H. D.; Nelson, J. H. *Organometallics*, 2000, 19, 4740. d) Barthel-Rosa, L. P.; Maitra, K.; Nelson, J. H. *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 633. e) Le Bozec, H.; Ouzzine, K.; Dixneuf, P. H. *Organometallics*, 1991, 10, 2768.

⁶⁴ Bruce, M. I.; Swincer, A. G.; Thomson, B. J.; Wallis, R. C. Aust. J. Chem., **1980**, 33, 2605.

⁶⁵ Bianchini, C.; Marchi, A.; Mantovani, N.; Marvelli, L.; Masi, D.; Peruzzini, M.; Rossi, R. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 211, Ref 17.

76%) erhalten. Es stellte sich heraus, dass der erhöhte sterische Anspruch von PPh₂Pr^{*i*} im Vergleich zu PPh₃ keinen Einfluss auf die Reaktionszeiten, den Reaktionsverlauf oder Ausbeuten hat.

Aus der Reaktion mit 4-Pentin-1-ol konnten nach Aufarbeitung die Cyclohexylidenkomplexe **10a** und **10b** ebenfalls in guten Ausbeuten isoliert werden. Bemerkenswert ist, dass sich die Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung vom Vinylidenintermediat zu **10a** und **10b** auf acht Stunden verdoppelte.

Umsetzung mit 5-Hexin-1-ol ergab nach Erhitzen der Reaktionslösung auf 50°C über drei Tage die Cycloheptylidenkomplexe **11a** und **11b** in 68% und 84% Ausbeute. Im Falle von **11a** konnte auch der Vinylidenkomplex RuTp(PPh₂Prⁱ)(=C=CHC₄H₈OH)CI spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden. Alle Oxycarbenkomplexe sind hellgelbe sowohl im Feststoff, als auch in Lösung luftstabile Verbindungen.

1.4.3. Charakterisierung

Die cyclischen Oxycarbenkomplexe 9a,b, 10a,b und 11a,b wurden mittels ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert. Die charakteristischen Signale sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

	¹³ C-NMR (δ, ppm) * J _{CP} (=C) [Hz]	³¹ P-NMR (δ, ppm)
²⁰ .	Ru=C	PR ₃
9a	313.2 14.6	53.4
9þ	314.4 13.8	48.2
10a	318.3 15.3	53.4
10b	320.2 13.8	49.1
2 11a	323.7 13.8	53.0
11b	325.0 14.6	47.9

Tabelle 3

In den ¹H-NMR-Spektren erscheinen die Signale der CH₂-Gruppen als Multipletts mit chemischen Verschiebungen zwischen 1.40 und 4.84 ppm. Die ¹³C-Spektren zeigen die Resonanzen für den Carbenkohlenstoff (Ru=C) zwischen 313.2 und 325.9 ppm, wobei mit zunehmender Ringgröße eine leichte Verschiebung ins Tieffeld beobachtet werden kann. Die Signale spalten durch Kopplung mit dem Phosphoratom des jeweiligen Phosphinliganden in Dubletts mit Kopplungskonsanten zwischen 13.8 und 15.3 Hz auf. Die den CH₂-Gruppen zugeordneten Signale erscheinen als Singuletts zwischen 80.0 und 16.7 ppm.

Bei der Synthese von **11a** konnte darüber hinaus auch der Vinylidenkomplex RuTp(PPh₂Pr^{*i*})(=C=CHC₄H₈OH)CI neben dem Oxycarbenkomplex nachgewiesen und anhand der typischen Signale identifiziert werden. Das Vinylidenproton findet sich im ¹H-Spektrum bei 4.23 ppm als Dublett mit einer ⁴J_{HP} Kopplungskonstante von 3.5 Hz. Das α -Kohlenstoffatom des Vinylidens erscheint bei 360.0 ppm mit einer Kopplungskonstante (²J_{CP}) von 19.2 Hz. Der β -Kohlenstoff wurde als Singulett bei 113.3 ppm detektiert. Die übrigen Signale konnten wegen Überlappung mit den Signalen von **11a** nicht eindeutig zugeordnet werden. Sowohl die Signale der Verbindungen **9a,b, 10a,b, und 11a,b**^{53,54} und die des Vinylidenkomplexes (siehe 1.2.3. Charakterisierung) liegen in dem für die jeweilige Verbindungsklasse typischen Bereich.

Komplex **9b** wurde außerdem mittels Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht. Dazu wurde die Verbindung in CH₂Cl₂ gelöst; durch Etherdiffusion wurden Kristalle in Form von orangegelben Prismen erhalten.



Abbildung 7

Festkörperstruktur von **9b** mit 30 % Schwingungsellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [*]: Ru-N(2) 2.087(2), Ru-N(4) 2.107(2), Ru-N(6) 2.233(2), Ru-C(28) 1.921(2), Ru-P 2.3345(4), Ru-Cl 2.4370(4).

Die in Abbildung 7 dargestellte Molekülstruktur von **9b** weist die für Ruthenium Trispyrazolylboratkomplexe charakteristische oktaedrische Geometrie auf. Wie bei den anderen im Zuge dieser Arbeit durch Röntgenstrukturanalyse untersuchten RuTp-Carbenkomplexen (siehe Vinylidene und Allenylidene) sind die Ru-N Bindungslängen, die sich auf der dem Carben zugewandten Seite des Komplexes befinden, mit Ru-N(2) 2.087(2) und Ru-N(4) 2.107(2) Å durch den *trans* Einfluss, den das Carben als starker π -Akzeptorligand ausübt, deutlich kürzer als die Ru-N(6) Bindung mit einer Länge von 2.233(2) Å auf der dem Carben abgewandten Seite des Komplexes. Der Oxycarbenring ist nicht planar sondern weist Envelope-Konformation auf. Die Ru-C(28) Bindung ist mit einer Länge von 1.921(2) Å mit den Ru=C Bindungslängen in anderen cyclischen Ruthenium-Oxycarbenkomplexen vergleichbar.⁵³

1.4.4. Zusammenfassung

Durch Reaktion von RuTp(COD)Cl mit 3-Butin-1-ol, 4-Pentin-1-ol und 5-Hexin-1-ol in Gegenwart der Phosphine PPh₂Prⁱ und PPh₃ konnten erstmalig neutrale Ruthenium-Trispyrazolylborat-Cyclopentyliden-, -hexyliden- und -heptylidenkomplexe $RuTp(PR_3)(=C_mH_nO)CI$ (R = PPh₂Pri, PPh₃; m = 4, 5 6; n = 6, 8, 10) in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Die Reaktion verläuft über ω-Hydroxyvinylidenkomplex, einen der im Zuge Synthese der von RuTp(PPh2Pri)(=C=CHBuⁿOH)CI spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Weiters konnte gezeigt werden, dass die Reaktionszeit mit zunehmender Ringgröße zunimmt. Andererseits konnte kein Einfluss des sterischen Anspruchs des Trispyrazolylboratliganden oder der Phosphinliganden auf die Reaktionszeit oder die Natur der Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Alle Verbindungen erwiesen sich sowohl im Feststoff als auch in Lösung als luft- und feuchtigkeitsstabil.

1.5. Ruthenium(III)-Komplexe

1.5.1 Allgemeines

Halbsandwich-Ruthenium-Trihydrid und Diwasserstoff-Monohydridkomplexe

Halbsandwich-Ruthenium-Trihydrid-Komplexe sind in der Literatur seit den frühen achtziger Jahren bekannt. So wurde der erste Ruthenium-Cyclopentadienyl-Hydridkomplex durch die Reaktion von RuCp(PPh₃)₂Cl mit LiAlH₄ hergestellt.⁶⁶ Seitdem wurden eine Reihe von Halbsandwich-Trihydridkomplexen ausgehend von unterschiedlichen Precursorsystemen synthetisiert. Cp*-Trihydridkomplexe (Cp* Pentamethylcyclopentadienyl) = wurden ausgehend vom paramagnetischen Komplex RuCp*(PR₃)Cl₂ durch Reaktion mit LiBHEt₃⁶⁷ oder durch Reduktion mit NaBH₄ in Gegenwart von Ethanol synthetisiert.⁶⁸ Wie in Schema 18 dargestellt, wird zuerst der Ru(III)-Komplex (A) zum Ru(II)-Komplex (B) reduziert. Substitution des Chlorids durch das BH4-Anion führt zur Bildung des Tetrahydroborat-Adduktes (C), welches durch Protonolyse mit Ethanol in den Trihydridkomplex (D) übergeführt wird.

Schema 18



R = Me, Et, Prⁱ, Cy, PPh₂Me, Ph

RuCp- und Cp*-Trihydridkomplexe werden als "klassische" Ruthenium(IV) Trihydride beschrieben. Die Bindungsverhältnisse konnten sowohl durch NMR-Experimente⁶⁹ (charakteristische Minima der Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_{1(min)} von etwa 100ms) als auch mittels Röntgenstrukturanalyse⁷⁰ bestätigt werden.

Im Gegensatz dazu werden Ruthenium-Trihydridkomplexe mit den Halbsandwichliganden Tp, Tp^{*} (Tp^{*} = Hydridotris(3,5-Dimethylpyrazolylborat) und Tp' (Tp' = Hydridotris(3-isopropyl-4-brompyrazolylborat) als Diwasserstoff-Monohydridkomplexe beschrieben. Als Tp-Precursoren für die Synthese der Hydride wurden die Komplexe Ru(PCy₃)₂(H)₂HI,⁷¹ RuTp(PPh₃)(CH₃CN)H⁷² und RuTp(PPr^j₂Me)(CH₃CN)CI⁷³ eingesetzt; als Tp^{*} und Tp'-Precursor wurde RuTp(*')(COD)H⁷⁴ verwendet. Die Umsetzung zu den Tp-Trihydridkomplexen erfolgte mit KTp unter Wasserstoff-Atmosphäre bei Normaldruck, im Autoklaven bei 40 bar oder NaBH₄ in Methanol. Die Diwasserstoff-Monohydrid Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen werden zum einen durch die

⁶⁶ Davies, S. G.; Moon, S. D.; Simpson, S. J. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 22, 1278.

⁶⁷ Arliguie, T.; Chaudret, B. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 985.

⁶⁸ Suzuki, H.; Lee, D. H.; Oshima, N.; Moro-Oka Y. J. Organomet. Chem. 1986, 317, C45.

⁶⁹ Arliguie, T.; Border, C.; Chaudret, B.; Devillers, J.; Poilblanc, R. Organometallics, **1989**, *8*, 1308.

⁷⁰ Suzuki, H.; Lee, D. H.; Oshima, N.; Moro-Oka Y. Organometallics, 1987, 6, 1569.

⁷¹ Halcrow, M. A.; Chaudret, B.; Trofimenko, S. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 5, 465.

⁷² Chen, Y. Z.; Chan, W. C.; Lau, C. P.; Chu, H. S.; Lee, H. L.; Jia, G. Organometallics, 1996, 16, 1241.

⁷³ Tenorio, M. A.; Tenorio, M. J.; Puerta, M. C.; Valerga, P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, 3601.

⁷⁴ Moreno, B.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B.; Rodriguez, A.; Jalon, F.; Trofimenko, S. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 7441.

im Vergleich zu den Trihydridkomplexen deutlich kleineren T_{1(min)}-Zeiten⁷⁵ bestätigt, die im Bereich von etwa 50 ms liegen, zum anderen können Trihydridstrukturen aufgrund der Bevorzugung der oktaedrischen Koordination durch die Trispyrazolylboratliganden aus sterischen Gründen nicht auftreten, da mit Tp und Phosphinliganden die Koordinationszahl größer als sechs wäre. Schema 19 zeigt die unterschiedliche Koordination der Wasserstoffatome an Ruthenium-Cp* und Tp-Komplexen anhand zweier Beispiele.



Ru(III)-Komplexe

Ru(III)-Cp*-Komplexe vom Typ RuCp*(PR₃)Cl₂ wurden zur Synthese von Trihydridkomplexen bereits erfolgreich eingesetzt.^{67,68} Diese Verbindungen sind durch Umsetzung des [Cp*Ru(III)Cl₂]₂ Dimeren mit einem Phosphinliganden (PR₃) in Ethanol quantitativ herstellbar.⁷⁶ Es handelt sich um paramagnetische an Luft unbegrenzt stabile Feststoffe.

Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, einen analogen Ru(III)Tp-Precursor für die Synthese von Hydridkomplexen einzusetzen.

Eine geeignete Ausgangsverbindung dafür ist RuTp(COD)CI (1) und in weiterer Folge das durch Reaktion mit Phosphinen in Dimethylformamid daraus hergestellte hochreaktive Intermediat $RuTp(PR_3)(DMF)CI$.

1.5.2. Synthese

Die Ru(III)-Komplexe RuTp(PR₃)Cl₂ (**12a-d**) wurden durch Oxidation des *in situ* hergestellten DMF-Komplexes mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff durch radikalische Chlorierung erhalten (Schema 20).

Schema 20



⁷⁵ Chaudret, B.; Chung, G.; Eisenstein, O.; Jackson, S. A.; Lahoz, F. J.; Lopez, J. A. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 2341.

⁷⁶ Chaudret, B.; Poilblanc, R. Organometallics, 1985, 4, 1722.

Phosphinkomplexe

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden die gelben DMF-Intermediate RuTp(PR₃)(DMF)CI in Methylenchlorid aufgenommen. Nach Zugabe von 2mL Tetrachlorkohlenstoff (Überschuss) wurde Luftsauerstoff eingeblasen, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von orange auf dunkelrot änderte. Durch Ausfällen mit Diethylether und Petrolether konnten die Verbindungen RuTp(PR₃)Cl₂ **12a-d** in guten Ausbeuten (77–88%) als orangerote Feststoffe erhalten werden. Die Komplexe **12a-d** sind sowohl im Feststoff als auch in Lösung luftstabil.

1.5.3. Charakterisierung

Die neutralen paramagnetischen Ru(III)-Komplexe **12a-d** wurden durch Elementaranalyse, **12a**,b und **12d** auch mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Geeignete Kristalle konnten im Falle von **12b** und **12d** durch Diffusion von Diethylether in Dichlormethanlösungen der jeweiligen Komplexe erhalten werden. **12a** wurde durch Abdampfen des Lösungsmittels aus einer 1,2-Dichlorethanlösung von **12a** zur Kristallisation gebracht. Die Abbildungen 8, 9 und 10 zeigen die Festkörperstrukturen von **12a,b** und **12d**. Aufgrund der paramagnetischen Natur der Komplexe **12a-d** wurde von der Aufnahme von Kernresonanzspektren abgesehen.



Abbildung 8

Festkörperstruktur von **12a**: C₂H₄Cl₂ mit 20% Schwingungsellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und – winkel [°]: Ru-N(2) 2.081(4), Ru-N(4) 2.053(4), Ru-N(6) 2.117(4), Ru-Cl(1) 2.333(1), Ru-Cl(2) 2.352(1), Ru-P 2.373(1), Cl(1)-Ru-Cl(2) 94.26(5).



Abbildung 9

Festkörperstruktur von **12b** mit 20% Schwingungsellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [^o]: Ru-N(2) 2.115(2), Ru-N(4) 2.077(2), Ru-N(6) 2.073(2), Ru-Cl(1) 2.3311(8), Ru-Cl(2) 2.3442(8), Ru-P 2.3796(7), Cl(1)-Ru-Cl(2) 93.00(3).



Abbildung 10

Festkörperstruktur von **12d** (C_2H_5)₂O mit 30% Schwingungsellipsoiden. (C_2H_5)₂O wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-N(2) 2.053(5), Ru-N(4) 2.043(5), Ru-N(6) 2.105(5), Ru-Cl(1) 2.3428(17), Ru-Cl(2) 2.3511(17), Ru-P 2.4131(17), Cl(1)-Ru-Cl(2) 92.42(5).

Alle drei Komplexe weisen die für Trispyrazolylborat-Komplexe typische verzerrte oktaedrische Geometrie auf. Die Ru-N Bindungslängen der zu den Phosphinliganden *trans*-steheneden Stickstoffatome sind mit 2,117(4), 2.115(2) und 2.105(5) Å deutlich länger als die Bindungslängen der *cis*-stehenden mit 2.081(4), 2.053(4) (**12a**), 2.077(2), 2.073(2) (**12b**), 2.053(5) und 2.043(5) Å (**12d**). Komplex **12d** weist im Vergleich zu **12a** und **12b** wesentlich längere Ruthenium- Chlor bzw. Ruthenium-Phosphor Bindungslängen auf, was durch den enormen sterischen Anspruch des Tricyclohexylphosphinliganden in **12d** bedingt ist. Die Cl(1)-Ru-Cl(2) Bindungswinkel sind mit 94.25(5), 93.00(3) und 92.42(5)° annährend rechtwinkelig. Insgesamt stehen die für **12a**, **12b** und **12d** erhaltenen kristallographischen Daten mit den im Laufe dieser Arbeit für Ru(II)Tp-Komplexe erhaltenen Daten im Einklang.

Zusätzlich wurden die Elektronen-Transfer-Eigenschaften der Komplexe **12a-d** mittels cyclischer Voltammetrie bestimmt. Es wurde eine Platin-Arbeitselektrode verwendet. Die Potentiale wurden in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat als Leitelektrolyt gegen Ferrocen als internen Standard gemessen. Die Komplexe **12a-d** zeigen reversible ein-Elektronen Reduktionsprozesse bei -0.13 - -0.19 Volt, wobei Ruthenium(III) zu Ruthenium(II) reduziert wird. Die Abstände der Spitzenpotentiale ΔE_p (E_{pa} = anodisches Spitzenpotential; E_{pc} = kathodisches Spitzenpotential) betragen zwischen 109.5 und 99.5 mV. Die gesamten Daten der Cyclovoltammetriemessungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Та	bel	le 4
----	-----	------

	$E_{1/2} = E_{pa} + E_{pc}/2$	E _{1/2} .vs. ΔE _p .[mV]. Fc	E _{pe} (M) E _{pc} (M)
12a	-0.0849	-0.3879 109.5	-0.03015 -0.13965
12b	20.07/49	<u>3-0.377/93-2</u> 109.5.2	-0.02015 -0.12965
	-0.1398	-0.4428 99.5	-0.09005 -0.1896
12d	0.1046	0.4076 1.109.1	-0.05005 -0.1592

Aus den Halbstufenpotentialen E_{1/2} (gegen den Referenzwert von Ferrocen) ergibt sich folgende Reihung für die Stabilitäten der Ru(III)-Phosphinkomplexe **12c>12d>12a>12b**. Die Komplexe mit den stärkeren σ -Donor-Phosphinen (**12c**, PR₃ = PPr'₃; **12d**, PR₃ = PCy₃) haben die negativeren Halbstufenpotentiale. Dadurch wird das Rutheniumzentrum in der Oxidationsstufe +III stabiler als bei den Komplexen mit aromatischen Phosphinliganden **12a** und **12b**.

Abbildung 11 zeigt ein für reversiblen Elektronen-Transfer typisches cyclisches Voltammogramm. Die für die Abstände der Spitzenpotentiale (ΔE_p) erhaltenen Daten stehen im Einklang mit in der Literatur für reversible Ru(III)-Ru(II) Redox-Prozesse erhaltenen Daten (ΔE_p zwischen 60 und 130 mV).⁷⁷



Abbildung 11

Cyclisches Voltammogramm von **12a**. Kathodisches Spitzenpotential bei -0.14 V; $\Delta E_p = 109.5 \text{ mV}$, scan rate : 100 mV/s..

1.5.4. Reaktion mit NaBH₄ – Hydridkomplexe

Aus der Literatur sind mehrere Methoden zur Darstellung von Trihydridkomplexen bekannt. ^{67,68,69,} ^{70,71} Die unter den moderatesten Bedingungen durchführbare Methode ist die direkte Reduktion mit Natriumborhydrid bei Raumtemperatur in Gegenwart von Ethanol.^{68,71}

Die Ruthenium(III)-Precursoren **12a-d** wurden in Tetrahydrofuran und Ethanol (1 mL) mit einem Überschuss an NaBH₄ umgesetzt. Die Reaktion verläuft vermutlich ebenfalls über ein intermediäres Borhydridaddukt,⁶⁷ das jedoch in Anwesenheit von Ethanol sofort zum Hydridkomplex weiterreagiert (Schema 21).

Schema 21

⁷⁷a) Hariram, R.; Santra, B. K.; Lahiri, G. K. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *540*, 155. b) Rigaut, S.; Maury, O.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2001**, 373. c) Balakrishna, M. S.; Panda, R.; Mague, J. T. *Polyhedron*, **2003**, *22*, 587.

Phosphinkomplexe

Während der Reaktion wurde sowohl starke Wasserstoffentwicklung als auch eine Farbänderung der Reaktionslösung von dunkelrot auf hellgelb beobachtet. Bei der Reaktion entstandenes NaCl und überschüssiges NaBH₄ wurden abfiltriert, und die Reaktionslösungen zur Trockene eingedampft. Dabei wurden die Hydridkomplexe **13a-d** in sehr guten Ausbeuten (83 – 97%) erhalten. Die Verbindungen **13a** und **d** sind literaturbekannt, wurden jedoch auf anderem Weg synthetisiert.^{71,72} Es handelt sich um weiße Feststoffe, die sich an Luft innerhalb weniger Tage zersetzen.

Die Hydrid-Komplexe **13a-d** wurden mittels ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Protonenspektren zeigen für die Hydride, bedingt durch den schnellen Austausch zwischen Diwasserstoff und Monohydrid, ein Dublett bei etwa -10 ppm mit ²J_{HP}-Kopplungskonstanten von ungefähr 18 Hz. Die ³¹P-NMR-Spektren zeigen für die Phosphinliganden Singuletts bei 75 bis 82 ppm. Von den Komplexen **13b-d** wurden auch die Spin-Gitter-Relaxationszeiten (T₁) in Abhängigkeit zur Temperatur gemessen und deren Minima (T_{1(min)}) ermittelt. Die charakteristischen NMR-Signale der Verbindungen **13a-d** sowie die T_{1(min)}-Zeiten nebst zugehörigen Temperaturen sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5

	¹ H-NMR (δ, ppm)	² J _{HP} [HZ]	³¹ P-NMR (ô, ppm) T _{1(min)} [ms]	T.[K]	Lit
13a -	-9.31	18:1	75.4			34 ms/216 K 72
_13b	-9.68	18.1	82:4	41	235	
13c	-10.53	18.1	82.2	- 24	200	
13d	-10.41	17.6	1 76.5 ⁻³	27	227	16 ms/245 K-71

Die J_{HP} -Kopplungen von 18 Hz, wie auch die ermittelten $T_{1(min)}$ -Zeiten liegen in einem Bereich, wie er in der Literatur für das Vorliegen einer Diwasserstoff-Monohydridspezies beschrieben wird.^{70,71,72} Trotzdem konnte auch bei tiefen Temperaturen (-90°C) keine Decoaleszenz der Hydridsignale beobachtet werden. Das weist auf einen raschen Austausch der Lagen zwischen Hydrid- und Diwasserstoffatomen hin, der auch bei tiefen Temperaturen nicht eingefroren wird (Schema 22).

Schema 22



1.5.5. Reduktion mit Zn

Um die Reaktivität der RuTp(PR₃)Cl₂-Komplexe **12a-d** näher zu untersuchen, wurden einige Vorversuche durchgeführt. So wurde **12a** mit Zink (Überschuss) in Tetrahydrofuran reduziert. Während der Reaktion konnte ein Farbumschlag von dunkelrot auf gelb beobachtet werden. Nach Aufarbeitung wurde RuTp(PPh₃)(THF)Cl (**14a**) in sehr guter Ausbeute isoliert. Es handelt sich um

Phosphinkomplexe

einen hellgelben Feststoff der im Festkörper an Luft stabil ist, sich jedoch in Lösung an Luft langsam zersetzt.

Bei der Reaktion von 12a und 12b mit Zink in Acetonitril wurden nicht die analogen neutralen Komplexe RuTp(PR₃)(AN)Cl isoliert, sondern kationische Komplexe mit Tetrachlorozinkat als Gegenion erhalten. Die kationischen Komplexe [RuTp(PR₃)(CH₃CN)₂]⁺ZnCl₄²⁻ 14b und 14c wurden nach Aufarbeitung als weiße luftstabile Feststoffe in guten Ausbeuten erhalten. Um die Ausbildung des zweifach negativ geladenen Tetrachlorozinkats zu vermeiden, wurde 12d mit Zink in Acetonitril in Gegenwart von NaBPh4 als einwertiges Gegenion umgesetzt. Der kationische Komplex [RuTp(PCy₃)(CH₃CN)₂]BPh₄ (14d) wurde in guter Ausbeute (89%) als hellgelber Feststoff isoliert. Die literaturbekannten kationischen Tp-Bis-Acetonitril-Komplexe [RuTp(PPh₃)(CH₃CN)₂]BF₄ $[RuTp(PPh_3)(CH_3CN)_2]PF_6$ wurden durch Reaktion RuTp(PPh₃)₂Cl und von mit Lithiumtetrafluoroborat bzw. NaPF₆ in Acetonitril synthetisiert,⁷⁸ und werden als Katalysatoren bei der katalytischen Hydrierung von Olefinen oder der Umlagerung von α,β-Epoxyketonen zu 1,2-Diketonen⁷⁹ eingesetzt.

Die Reaktion von **12a** mit Pyridin und Zink in Toluol bei Raumtemperatur lieferte den neutralen Komplex RuTp(PPh₃)(py)Cl (**14e**) in exzellenter Ausbeute. Dieser Komplex ist literaturbekannt und wurde durch Reaktion mit Pyridin aus dem Vinylidenkomplex RuTp(=C=CHPh)(PPh₃)Cl¹³ hergestellt. Schema 23 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen.



Die Verbindungen **14a-e** wurden mittels ${}^{1}H$ -, ${}^{31}P{}^{1}H$ - und ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

⁷⁸ Chan, W-C.; Lau, C-P.; Chen, Y-Z.; Fang, Y-Q.; Ng, S-M.; Jia, G. Organometallics, **1997**, *16*, 34.

⁷⁹ Chang, C-L.; Kumar, M. P.; Liu, R-S. J. Org. Chem., 2004, 69(8), 2793.

Die Struktur von Komplex **14c** wurde außerdem durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. Geeignete Kristalle wurden durch Etherdiffusion in eine Acetonitril-Lösung von **14c** erhalten. Abbildung 12 zeigt die Festkörperstruktur von **14c**.



Abbildung 12

Kristallstruktur von **14c**·CH₃CN mit 30 % Schwingungsellipsoiden. CH₃CN, ZnCl₄²⁻ und das zweite Kation wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [*]: Ru-N(7) 2.0276(16), Ru-N(8) 2.0278(15), Ru-N(2) 2.1125(16), Ru-N(4) 2.0639(16), Ru-P 2.3234(5), C(25)-N(7)-Ru 165.58(16), N(7)-C(25)-C(26) 177.9(2), C(27)-N(8)-Ru 176.31(16), N(8)-C(27)-C(28) 178.0(2).

Die Komplexgeometrie entspricht, wie für Trispyrazolylborat-Verbindungen typisch, einem verzerrten Oktaeder. Die Ru-N(2)-Bindung *trans* zum Phosphin ist mit 2.1125(16) Å deutlich länger, als die anderen Ru-N Bindungen mit Ru-N(7) 2.0276(16), Ru-N(8) 2.0278(15), und Ru-N(4) 2.0639(16) Å. Eine der beiden Acetonitrilgruppen ist mit einem C(25)-N(7)-Ru Winkel von 165.58(16)° deutlich gewinkelt ans Ruthenium gebunden, während der Bindungswinkel der anderen Acetonitrilgruppe C(27)-N(8)-Ru mit 178.0(2)° annährend linear ist.

1.5.6. Ligandenaustauschreaktionen

Nun sollte versucht werden, am Ru(III)-Fragment den Phosphinliganden gegen Pyridin zu tauschen.

Dazu wurde **12a** in Gegewart von Pyridin (5 Äquivalente) in Toluol für 8 h auf Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung wurde jedoch nicht der erwartete paramagnetische Komplex Ru(III)Tp(py)Cl₂ isoliert, sondern Ru(II)Tp(PPh₃)(py)Cl (**14e**) in einer Ausbeute von 46% erhalten. Die Reaktion wurde in Pyridin als Lösungsmittel wiederholt und quantitativ **14e** isoliert.

Die Bildung von **14e** aus dieser Reaktion konnte nicht eindeutig geklärt werden, da keine zusätzlichen Reaktionsprodukte isoliert und charakterisiert werden konnten.

Die Struktur von **14e** wurde mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Abbildung 13 zeigt die Festkörperstruktur von **14e**.



Abbildung 13

Festkörperstruktur von **14e** (C_2H_5)₂O mit 20% Schwingungsellipsoiden. (C_2H_5)₂O wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-N(7) 2.084(8), Ru-N(2) 2.117(6), Ru-N(4) 2.068(8), Ru-N(6) 2.069(7), Ru-P 2.293(2), Ru-Cl 2.428(2), N(7)-Ru-Cl 86.2(2).

1.5.7. Zusammenfassung

Die neutralen Ruthenium(III)-Komplexe RuTp(PR₃)Cl₂ (R = PPh₃, PPh₂Prⁱ, PPrⁱ₃, PCy₃) konnten durch Reaktion von Ru(II)Tp(COD)CI mit den jeweiligen Phosphinen in DMF und anschließender Oxidation mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff in guten Ausbeuten (77-88%) Die Redox-Potentiale Ru(III)-Komplexe wurden erhalten werden. der mittels Cyclovoltammetriemessungen bestimmt. Durch Reduktion dieser Komplexe mit Natriumborhydrid in THF und Zugabe von Ethanol konnten die Diwasserstoff-Monohydrid Komplexe RuTp(PR₃)(H₂)H unter moderaten Reaktionsbedingungen in sehr guten Ausbeuten (83-97%) erhalten werden. Durch Reduktion mit Zink in Anwesenheit von Tetrahydrofuran und Pyridin wurden die neutralen Ruthenium(II)-Komplexe RuTp(PPh₃)(THF)Cl und RuTp(PPh₃)(py)Cl isoliert. Die Reduktion mit Zink in Acetonitril führte zu den kationischen Komplexen [[RuTp(PPh₃)(CH₃CN)₂]₂]²⁺ und [[RuTp(PPh₂Prⁱ)(CH₃CN)₂]₂]²⁺ mit Tetrachlorozinkat als Anion, während bei Durchführung der Gegenwart von Natriumtetraphenylborat Reaktion in der kationische Komplex $[RuTp(PCy_3)(CH_3CN)_2]^+$ erhalten wurde. RuTp(PPh_3)(py)Cl wurde durch Reaktion von RuTp(PPh₃)Cl₂ mit Pyridin in Toluol unter Rückfluss in 46% Ausbeute erhalten, während derselbe Komplex durch Umsetzung von RuTp(PPh₃)Cl₂ in Pyridin als Lösungsmittel quantitativ erhalten wurde. Die bei dieser Reaktion oxidierte Spezies konnte nicht charakterisiert werden. Es hat sich gezeigt, dass die Ru(III)Tp-Komplexe ausgezeichnete Precursoren für die Synthese von RuTp-Diwasserstoff-Monohydridkomplexen darstellen. Weiters können kationische Ru(II)Tp-Bisacetonitrilkomplexe, die zum Beispiel als Katalysatoren bei der katalytischen Hydrierung von Olefinen oder bei der Umlagerung von α,β -Epoxyketonen zu 1,2-Diketonen eingesetzt werden, auf einfachem Weg zugänglich gemacht werden.

45

2. Phosphinoaminkomplexe

2.1. Mono-Phosphinoaminkomplexe

2.1.1. Allgemeines

Die Ausgangsverbindung

Als Ausgangsverbindung für die Synthese der Monophosphinoaminkomplexe wurde der kationische Cyclopentadienylkomplex [RuCp(CH₃CN)₃]PF₆ (1)⁸⁰ eingesetzt. Im Gegensatz zu den neutralen literaturbekannten Ruthenium-Cyclopentadienyl-Precursoren wie zum Beispiel RuCp(PPh₃)₂Cl oder RuCp(COD)Cl ist die sukzessive Freigabe von Koordinationsstellen durch Substitution von einem bzw. zwei Acetonitrilliganden unter milden Reaktionsbedingungen möglich. Das vereinfacht auch die Einführung reaktiver oder temperaturempfindlicher Liganden.

Schema 1



Die Labilität der koordinierten Acetonitrilliganden hängt stark von den sterischen und elektronischen Einflüssen der Koliganden ab. Da der Austausch des ersten Acetonitrilliganden in **1** am schnellsten erfolgt ($k_{ex} = 5.6 \text{ s}^{-1}$),⁸¹ ist eine schrittweise Substitution und damit praktisch quantitativer Umsatz zu Komplexen des Typs [RuCp(CH₃CN)₂(L)]PF₆, [RuCp(CH₃CN)(L)(L')]PF₆ bzw. [RuCp(L)(L')(L')]PF₆ gewährleistet.

Reaktionen

Durch Variation des Koliganden L erhält man durch oxidative Addition von Alkinen (terminal oder intern) die verschiedensten Reaktionsprodukte. Das Spektrum der möglichen Produkte reicht von Cyclopentadienon-⁸² über Allycarben-, Butadienylcarben-⁸³ bis hin zu Allenylcarben- oder Cyclobutadienylcarben-Komplexen. Schema 2 zeigt einen Überblick der erhaltenen Produkte. Darüber hinaus lagern sich viele dieser reaktiven Komplexe unter C-H-Aktivierung oder Protonenwanderung zu stabilen Endprodukten um.⁸⁴

⁸⁰ Gill, T. P.; Mann, K. R. Organometallics, **1982**, *1*, 485.

⁸¹ Rüba, E.; Simanko, W.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. Inorg. Chem., 2000, 39, 382.

⁸² Rüba, E.; Mereiter, K.; Solduzi, K. M.; Gemel, C.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Bustelo, E.; Puerta, M. C.; Valerga, P. Organometallics, 2000, 19, 5384.

⁸³ Becker, E.; Rüba, E.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. Organometallics, 2001, 20, 3851.

⁸⁴ Rüba, E. Dissertation, 2001, TU Wien.

Schema 2





Labile Monophosphinkomplexe des Typs $[RuCp(PR_3)(CH_3CN)_2]PF_6$ (R = Ph, Cy, Me, etc) haben sich für den Umsatz mit terminalen Alkinen als geeignete Ausgangsverbindungen erwiesen, da sie durch die Labilität der Acetonitrilliganden das synthetische Äquivalent für das 14-Elektronen-Fragment $[RuCp(PR_3)]^{+,85}$ darstellen. Diese reagieren mit terminalen Alkinen zu Allylcarbenkomplexen,^{1,86} welche sich im Falle von R = PPh₃ bzw. PCy₃ via Phosphinmigration und C-H-Aktivierung am Phosphinsubstituenten zu η^4 -Butadienkomplexen¹ umlagern (Schema 3).

Schema 3



⁸⁵ Rüba, E.; Simanko, W.; Mauthner, K.; Solduzi, K. M.; Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. Organometallics, **1999**, *18*, 3843.

⁸⁶ a) Mauthner, K.; Soldoudzi, K. M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics*, **1999**, *18*, 4681. b) Rüba, E., Mereiter, K.; Sapunov, V.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Schottenberger, H.; Calhorda, M. J; Veiros, L. *Eur. J. Chem.*, **2002**, *8*, 3948.

Bei dieser Reaktion wird zunächst durch oxidative Kupplung von zwei am Metallzentrum "side on"koordinierten Alkinmolekülen der Metallacyclus (A)⁸⁷ ausgebildet. Dieser lagert sich durch intramolekularen nucleophilen Angriff des Phosphinliganden an eine der Ru=C-Doppelbindungen zum Allylcarbenkomplex (B) um. Anschließend wird die C-H-Bindung des Phenyl- bzw. Cyclohexylringes in *ortho*-Position gespalten. Es wird eine neue Ru-C-Bindung gebildet und das Wasserstoffatom wandert unter Ausbildung des η^4 -Butadienkomplexes (C) an den Carbenkohlenstoff. Im Rahmen dieser Arbeit sollten Monophosphinoaminkomplexe des Typs [RuCp(Ph₂PNHR)(CH₃CN)₂]⁺ bzw. [RuCp(Ph₂PNR₂)(CH₃CN)₂]⁺ synthetisiert und auf ihre Reaktivität gegenüber Alkinen untersucht werden.

2.1.2. Precursoren

Synthese

Zur Herstellung der Mono-Phosphinoaminkomplexe wurde 1 mit einem Äquivalent der Phosphinoaminliganden PPh₂NHR (R = Ph, Bu^t, Prⁿ) bzw. PPh₂NR₂ (R = Et, C₅H₁₀) in CH₂Cl₂ umgesetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Schema 4).

Schema 4



Durch Ausfällen mit Diethylether konnten die Monophosphinoaminkomplexe **2a-e** quantitativ isoliert werden. Die gelben Komplexe sind als Feststoffe für einige Zeit luftstabil, zersetzen sich jedoch in Lösung an Luft langsam. Diese Bisacetonitrilverbindungen entsprechen durch die Labilität der beiden Acetonitrilliganden pseudo-14-Elektronenkomplexen und stellen damit geeignete Ausgangsverbindungen für die Reaktion mit Alkinen dar. Durch die unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften der Aminogruppen können sich beträchtliche Unterschiede in den Reaktivitäten ergeben.

Charakterisierung

Die Phosphinoaminkomplexe **2a-e** wurden mittels ¹H-, ³¹P{¹H}- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man die Signale der Cp-Ringe als Singuletts zwischen 4.49 und 4.23 ppm, die der Methylgruppen der Acetonitrilliganden bei Verschiebungen von 2.20 bis 2.33 ppm. Die Acetonitrilsignale sind durch Kopplung mit dem Phosphoratom der Phosphinoaminliganden in schmale Dubletts mit Kopplungskonstanten unter 2 Hz aufgespalten. Die ¹³C{¹H}-Spektren zeigen die Signale der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffe jeweils als Dublett mit

⁸⁷a) Albers, M. O.; de Waal, D. J. A.; Liles, D. C.; Robinson, D. J.; Singleton, E.; Wiege, M. B. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 1680. b) Ernst, C.; Walter, O.; Dinjus, E. J. Prakt. Chem., 1999, 341, 801.

 J_{CP} Kopplungskonstanten von 2 Hz zwischen 76.6 und 77.4 ppm. Die Resonanzen der Phosphinoaminliganden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum sind stark vom Rest NR₂ abhängig und erscheinen im Vergleich zu den freien Liganden (³¹P{1H}-NMR-Signale im Bereich von 30 ppm) tieffeldverschoben bei 74.5-102.1 ppm. Alle Resonanzen liegen im erwarteten Bereich und zeigen keine außergewöhnlichen Verschiebungen. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die charakteristischen Signale der Verbindungen **2a-e**.

Та	be	lle	1
----	----	-----	---

	HINM	R [*] (δ _{ii} ppm)	13C-NMR (δ, Ι	opm) ³¹ P-N	IMR (δ, ppm)·
	Ср	CH₃CN ⊗	Ср	t si	PPh ₂
2a.	4 49	2:28	<u>, 77.2</u>		82.1
2b	4.43	2.20	76.6		86.6
2c	4.35	2:33	76.7		74.5
2d	4.26	2.22	. 77.4		-102:1
2e	4.23	2.20	77.4		98.8

Von Verbindung **2b** konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Methylenchloridlösung Kristalle erhalten werden, die mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht wurden (Abbildung 1).



Abbildung 1

Festkörperstruktur von **2b** mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF₆ wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(1-5)_{av} 2.179(3), Ru-N(2) 2.062(3), Ru-N(3) 2.069(3), Ru-P(1) 2.2865(8), P(1)-N(1) 1.663(3), P(1)-C(6) 1.826(3), P(1)-C(12) 1.831(3), N(1)-C(18) 1.450(4), N(2)-C(21) 1.128(4), N(3)-C(23) 1.134(4), C(18)-N(1)-P(1) 126.2(2, N(2)-C(21)-C(22) 177.5(2), N(3)-C(23) -C(24) 179.0(2).

Komplex **2b** weist die für Cyclopentadienylkomplexe typische Klavierstuhlgeometrie auf, wobei die beiden Acetonitril- und der Phosphinoaminligand die Positionen der Stuhlbeine einnehmen. Die Ru-P Bindungslänge beträgt 2.2865 Å und liegt damit im für Ru-Phosphor-Bindungen charakteristischen Bereich. Die Acetonitrilliganden sind mit N-C-C Winkeln von 177.5(2) bzw. 179.0(2)° annährend linear.

2.1.3. Reaktion mit terminalen Alkinen

Synthese

Nun wurde die Reaktivität der Monophosphinoaminkomplexe gegenüber terminalen Alkinen untersucht. Dabei können mehrere Fragen in Bezug auf die Reaktivitäten der unterschiedlichen Phophinoaminliganden gestellt werden. Wird es in Gegenwart der Aminofunktionalität, die ebenso wie das Phosphin die Möglichkeit besitzt, den Metallacyclus nucleophil anzugreifen, trotzdem zu Phosphinmigration und Ausbildung von Butadienkomplexen kommen? Kommt es zu C-H oder N-H Aktivierung? Welche Rolle spielt der sterische Anspruch bzw. die unterschiedliche Basizität der unterschiedlichen Aminophosphine? Welche Auswirkung auf die Reaktionsprodukte hat der Wechsel zu Phosphinoaminliganden, die kein Proton besitzen?

Um diese Fragen zu beantworten, wurden die Monophosphinoaminkomplexe **2a-e** zunächst in CH_2Cl_2 mit 2.5 Äquivalenten der terminalen Alkine HC≡CR (R = Ph, Buⁿ, *p*-C₆H₄Me) umgesetzt. Der Fortgang der Reaktionen wurde in allen Fällen mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Während die Reaktion von **2a** mit terminalen Alkinen schon nach 20 min definierte Produkte ergab, konnten im Falle der anderen Komplexe lediglich nicht charakterisierbare Produktgemische beobachtet bzw. isoliert werden. Nach Aufarbeitung der Reaktionen von **2a** mit terminalen Alkinen wurden nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden die η^4 -Butadien-Amidokomplexe **3a-c** in moderaten Ausbeuten isoliert. Die dunkelroten Verbindungen erwiesen sich sowohl im Festkörper als auch in Lösung als luftstabil. Die Reaktion verläuft ebenfalls über den Metallacyclus, der wie im Falle der analogen Phosphinkomplexe¹ von der Phosphingruppe des Phosphinoamins unter Ausbildung des Allylcarbenkomplexes nucleophil angegriffen wird. Dieser reagiert anschließend durch N-H Aktivierung und nucleophilen Angriff des Anilinliganden am Metallzentrum zum Butadienkomplex weiter (Schema 5).

Schema 5



Der intermediär gebildete Allylcarbenkomplex konnte bei der Reaktion von **2b** mit Phenylacetylen im ¹³C{¹H}-NMR-Sektrum anhand des charakteristischen tieffeldverschobenen Carbensignals bei 248.7 ppm mit einer J_{CP} -Kopplung von 4.6 Hz nachgewiesen werden.⁸⁴ Die weitere Reaktion führte

zu nicht isolierbaren und charakterisierbaren Produktgemischen. Die Reaktionen von 2c mit terminalen Alkinen lieferten ebenfalls keine definierten Produkte. Nucleophiler Angriff der Aminogruppe am Metallacyclus konnte bei keiner der durchgeführten Reaktionen beobachtet werden.

Charakterisierung

Die Charakterisierung der Butadien-Amidokomplexe **3a**-c erfolgte mittels ¹H-, ³¹P{¹H}-, ¹³C{¹H}- und zweidimensionaler (HH-Cosy, HSQC) NMR-Spektroskopie sowie im Falle von **3b** auch durch Röntgenstrukturanalyse. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen die Signale des dem Phosphin am nächsten gelegenen Protons der Butadienyleinheit (H¹) zwischen 4.81 und 4.01 ppm durch Kopplung mit dem benachbarten Phosphoratom als Dubletts mit Kopplungskonstanten von 14-16 Hz. Die beiden Protonen H³ und H⁴ erscheinen bei 7.26 und 4.47 als Dubletts mit Kopplungskonstanten (J_{HH}) von 11 Hz. Das Signal des Cp-Ringes wurde gegenüber dem Ausgangskomplex **2a** um 1 ppm tieffeldverschoben bei 5.5 ppm detektiert. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum findet man die Signale der Kohlenstoffe des Butadiens bei 115 (C²), 94 (C³), 83 (C⁴) und 30 (C¹) ppm. Das C¹ Signal ist durch seine direkte Nachbarschaft zum Phosphin in ein Dublett mit einer J_{CP} -Kopplungskonstante von 112 Hz aufgespalten. Die Cp-Signale erscheinen gegenüber dem Ausgangskomplex um 10 ppm tieffeldverschoben bei 87 ppm. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen Singuletts bei Verschiebungen zwischen 42.6 und 46.2 ppm, die im Vergleich zu den Precursoren um 40 ppm ins Hochfeld verschoben sind.



Abbildung 2

Kristallstruktur von **3b** mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(1-5)_{av} 2.194(3), Ru-C(24) 2.229(3), Ru-C(25) 2.225(3), Ru-C(30) 2.181(3), Ru-C(31) 2.237(3), Ru-N(1) 2.173(2), N(1)-P(1) 1.599(2), C(24)-C(25) 1.416(4), C(25)-C(30) 1.427(4), C(30)-C(31) 1.406(4), N(1)-Ru-C(24) 71.5(1).

Die Konformation von **3b** wird als Klavierstuhlgeometrie beschrieben. Dabei nehmen die C=C Doppelbindungen des Butadiens und der Stickstoff des Phosphinoamins die Positionen der Stuhlbeine ein. Die Bindungen der Butadieneinheit zeigen mit C(24)-C(25), C(25)-C(30) und C(30)-C(31) Bindungslängen von 1.416(4), 1.427(4) und 1.406(4) Å aufgrund der Doppelbindungen ein kurz-lang-kurz Muster. Die Butadienkette ist mit einem Torsionswinkel von 4.4(5)° annährend planar. Die Ru-C-Abstände des η^4 -koordinierten Butadiens sind mit Längen von 2.229(3), 2.225(3), 2.181(3) und 2.237(3) Å fast gleich groß. Die Ru-N Bindungslänge beträgt 2.173(2) Å und liegt damit im für Ru-N Amido Bindungen charakteristischen Bereich. So betragen die Ru-N Bindungslängen in den Komplexen RuTp(CO)(PPh₃)(NHPh),⁸⁸ *cis*-Ru(PMe₃)₄(H)(NHPh),⁸⁹ und Ru(η^{6} -C₆Me₆)(Ph)(PMe₃)(NHPh)⁹⁰ 2.076(3), 2.160(4) und 2.121(3) Å. Der viergliedrige Ru-N-P-C Ring ist mit einem Torsionswinkel von 3.8(1)° beinahe planar. Bemerkenswert ist, dass die Ausbildung des gespannten Ru-N-P-C Vierringsystems gegenüber dem durch C-H Aktivierung ausgebildeten Ru-C-C-P-C Fünfringsystems bevorzugt ist.

2.1.4. Reaktion mit Diinen

Synthese

Zur weiteren Untersuchung der Reaktivitäten der Phosphinoaminkomplexe **2a**-e wurden diese mit den terminalen Diinen 1,6-Heptadiin und 1,7-Octadiin (1.2 Äquivalente) bei Raumtemperatur in CH_2CI_2 umgesetzt. Dabei wurden, abhängig von der Natur der Aminogruppe bzw. der Kettenlänge des Diins unterschiedliche Reaktionsprodukte erhalten, die im Anschluss ausführlich besprochen werden. Bei der Reaktion von **2a** mit 1,6-Heptadiin und 1,7-Octadiin wurden nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden die zu **3a-c** analogen η^4 -Butadien-Amidokomplexe **4a,b** als orangefarbene luftstabile Feststoffe in Ausbeuten von 88 bzw. 62% erhalten (Schema 6).



Die Umsetzung von **2b**, **d** und **e** mit 1,6-Heptadiin in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur lieferte nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten die η^3 -Phosphaallyl- η^2 -Enamin-Komplexe [RuCp(η^3 -(P,C,C)-PPh₂CH=C-(CH₂)₃- η^2 -(C,C)-C=CH-NR₂]^{*} (**5a**-c) in guten Ausbeuten. Die orangegelben Verbindungen sind im Feststoff und in Lösung an Luft stabil. Bei erhöhten Temperaturen (Nitromethan, 90°C) lagern sich die Phosphaally-Enamin Komplexe **5a**-c innerhalb von drei Stunden quantitativ zu den thermodynamisch stabileren η^1 -Phosphaallyl- η^3 -Azaallyl Komplexen [RuCp(η^1 -(P)-PPh₂CH=C-(CH₂)₃- η^3 -(C,C,N)-C=CH-NR₂)]^{*} (**6a**-c) um. Bei der Reaktion von **2d** und **2e** mit 1,7-Octadiin kann ebenfalls nach Reaktionszeiten von wenigen Minuten die Bildung der η^3 -Phosphaallyl- η^2 -Enamin-Komplexe **5d** und **5e** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Diese lagern sich jedoch bei Raumtemperatur sofort teilweise zu den η^1 -Phosphaallyl- η^3 -Azaallyl Komplexen **6e** und **6f** um. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50°C konnten die Phosphaallyl-Azaallyl Komplexe **6e**, und **6f** als gelbe luftstabile Feststoffe erhalten werden (Schema 7).

⁸⁸ Jayaprakash, K. N.; Gunnoe, T. B.; Boyle, P. D. Inorg. Chem., 2001, 40, 6481.

⁸⁹ Hartwig, J. F.; Anderson, R. A.; Bergmann, R. G. Organometallics, **1991**, *10*, 1875.

⁹⁰ Boncella, J. M.; Eve, T. M.; Rickman, B.; Abboud, K. A. Polyhedron, 1998, 17, 725.

Schema 7



Die Umsetzung von **2b** mit 1,7-Octadiin lieferte bei erhöhter Temperatur ebenfalls den Phosphaallyl-Azaallyl Komplex **6d**. Die Bildung des Phosphaallyl-Enamin Komplexes konnte bei dieser Reaktion nicht beobachtet werden. Stattdessen wurde ein anderes Intermediat beobachtet, das jedoch nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren dieses Zwischenproduktes legen die Vermutung nahe, dass es sich bei diesem Intermediat um eine Verbindung des Butadien-Amido Typs (**4a**,**b**) handelt. Diese These wurde jedoch durch DFT-Berechnungen widerlegt, welche zeigen, dass die direkte Konversion des Butadien-Amido Komplexes zum Phosphaallyl-Azaallylkomplex energetisch ungünstig ist. Die Umsetzung von **2c** mit Diinen ergab, ebenso wie die Reaktion mit terminalen Diinen, nicht charakterisierbare Produktmischungen.

Die Bildung der Phosphaallylkomplexe verläuft wie schon im Falle der Butadien-Amidokomplexe **3a-c** und **4a,b** über Metallacyclopentatrien- und Allylcarbenkomplexe. Nun aber wird der Carbenkohlenstoff von den, im Vergleich zur Anilinfunktionalität des PPh₂NHPh Liganden, wesentlich basischeren aliphatischen Aminogruppen -NHPrⁿ, -NEt₂ und -NC₅H₁₀ unter gleichzeitiger Spaltung der P-N Bindung nucleophil angegriffen, was zur Bildung der Phosphaallyl-Enamin Komplexe **5a-e** führt. Um den Mechanismus der Reaktion genauer zu untersuchen wurden DFT-Berechnungen durchgeführt (siehe mechanistische Betrachtungen).

Durch Erhitzen des η^3 -Phosphaallyl- η^2 -Enamin-Komplexe **5b** in Acetonitril für 12 Stunden bei 90°C wurde der Carbenkomplexe **7a** als hellbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 71% erhalten. **5b** konnte auch durch mehrtägiges Erhitzen nicht vollständig in den Carbenkomplex **7b** übergeführt werden. Es wurde ein Gemisch aus **6c** und **7b** im Verhältnis 3:1 erhalten. **7b** wurde anhand der charakteristischen Signale mittels NMR-Spektroskopie identifiziert (Schema 8).

54

Schema 8



Die Reaktion verläuft über 1,4-H-Shift unter gleichzeitigem nucleophilen Angriff des Kohlenstoffatoms C⁴ am Metallzentrum. Das Lösungsmittel scheint bei dieser Umlagerung eine entscheidende Rolle zu spielen, indem Acetonitril durch kurzzeitige Koordination am Metallzentrum den Übergangszustand stabilisiert. Diese Umlagerung wurde weder in anderen Lösungsmitteln noch bei den anderen Phosphaallyl-Enamin Komplexen beobachtet.

Charakterisierung

Die aus den Reaktionen der Phosphinoaminkomplexe **2a-e** mit 1,6-Heptadiin und 1,7-Octadiin erhaltenen Produkte wurden mittels ¹H-, ³¹P{¹H}-, ¹³C{¹H}- und 2D-NMR-Spektroskopie (HH-Cosy-, HSQC-) charakterisiert.

η^4 -Butadienamidokomplexe

Die ¹H-Spektren der Butadienkomplexe **4a**, **b** zeigen das dem Phosphin benachbarte Proton H¹ als charakteristisches Dublett bei 4.60 bzw. 4.01 ppm mit einer Phosphorkupplung von 16.4 bzw. 13.3 Hz. Die beiden H⁴-Protonen erscheinen durch geminale Kopplung als Dubletts bei 5.42 und 5.12 (H⁴) bzw. 2.31 und 2.05 (H⁴) ppm mit Kopplungskonstanten von 2.5 und 2.8 Hz. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wurden die Signale der Kohlenstoffatome der Butadienyleinheit im Bereich von 115 (C²), 90 (C³), 52 (C⁴) und 25 (C¹) ppm detektiert. Insgesamt zeigen die NMR-Daten von **4a** und **b** sehr gute Übereinstimmung mit den Daten der analogen Butadienkomplexe **3a-c**. Von **4a** konnten außerdem durch Etherdiffusion in eine CH₂Cl₂-Lösung Kristalle erhalten werden, die mittels Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht wurden (Abbildung 3).



Abbildung 3

Festkörperstruktur von **4a** mit 20% Schwingugnsellipsoiden. PF_6° wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(1-5)_{&v} 2.210(4), Ru-C(24) 2.227(3), Ru-C(25) 2.229(3), Ru-C(29) 2.212(4), Ru-C(30) 2.217(4), Ru-N(1) 2.145(3), N(1)-P(1) 1.605(3), C(24)-C(25) 1.426(5), C(25)-C(29) 1.436(6), C(29)-C(30) 1.408(6), N(1)-Ru-C(24) 71.9(1).

Die für **4a** gemessenen Bindungslängen und –winkel stimmen sehr gut mit den kristallographischen Daten von Komplex **3b** überein. Der von den drei CH_2 -Gruppen des Diins und C^2 und C^3 des Butadiens ausgebildete Fünfring ist nicht planar, sondern weist mit einem Torsionswinkel von -25.2(4)° Envelope-Konfiguration auf.

η^3 -Phosphallyl- η^2 -Vinylaminkomplexe

Das Proton der Phosphaallylgruppe des Komplexes **5a** (H¹) wurde bei 4.14 ppm detektiert, während das Proton der Enamingruppe (H⁴) bei 3.99 ppm detektiert wurde. Beide Signale sind in Dubletts mit Kopplungskonstanten von 5.4 und 7.6 Hz aufgespalten. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zeigen die Kohlenstoffe der Phosphaallyleinheit (C¹, C²) bei 41.6 und 82.1 ppm, wobei ersteres durch unmittelbare Nachbarschaft zum Phosphin in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 24.5 Hz aufspaltet. Die Kohlenstoffe des Enamins (C³, C⁴) wurden bei Verschiebungen von 116.8 (J_{CP} = 3.8 Hz) und 106.9 ppm (J_{CP} = 6.1 Hz) detektiert. Das Signal des Phosphaallys erscheint im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum hochfeldverschoben bei 9.3 ppm. Diese starke Verschiebung ins Hochfeld wurde auch für andere Ruthenium-Phosphaallylkomplexe beobachtet.⁹¹ Die NMR-Spektren der Phosphaallyl-Enaminkomplexe **5b-e** zeigen ähnliche chemische Verschiebungen. Ihre charakteristischen Signale sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

	H-NI	Λ R (δ,	ppm)		¹³ C	-NMR (δ,	ppm)		³¹ P-NM	R (δ, pp	m) í
	H,	H ⁴	Ср	C'	C ²	- C ₃	C4	Ср	η ³ (Ρ,Ϲ,Ϲ)PPh₂Cl	H=C_
5a	4.14	3.99	. 5.05	,41.6	82.1.	116.8	_106.9	81.7		9.3	· ·
5b	4.01	3.58	5.09	40.8	75.8	117.4	117.8	79.1		4.2	· ·
5C -	4.03	3.30	5.14	41.3 •	76.1	117.8	116.8	79:1		8.1.	.
5d	3.53	2.90	5.10							3.3	
'5e	3.51	2:62	5.20		· · · · · ·					7.9	

Die Struktur der Phosphaallyl-Enaminkomplexe **5a-c** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Alle drei Verbindungen konnten durch Diffusion von Diethylether in Dichlormethanlösungen zur Kristallisation gebracht werden. Die Festkörperstrukturen von **5a-c** sind in den Abbildungen 4, 5 und 6 dargestellt.

⁹¹ Barthel-Rosa, L. P.; Maitra, K.; Fischer, J.; Nelson, J. H. Organometallics, 1997, 16, 1714.



Abbildung 4

Festkörperstruktur von **5a** mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF₆ wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(1-5)_{av} 2.188(3), Ru-P(1) 2.2771(7), Ru-C(18) 2.235(3), Ru-C(19) 2.213(3), Ru-C(23) 2.242(3), Ru-C(24) 2.529(3), P(1)-C(18) 1.768(3), C(18)-C(19) 1.409(4), C(19)-C(23) 1.430(4), C(23)-C(24) 1.389(5), C(24)-N(1) 1.348(4), P(1)-C(18)-C(19)-C(23) 3.2(4).



Abbildung 5

Kristallstruktur von **5b** mit 30% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ru-C(1-5)_{av} 2.180(5), Ru-P(1) 2.2690(9), Ru-C(18) 2.231(3), Ru-C(19) 2.227(3), Ru-C(23) 2.239(4), Ru-C(24) 2.547(3), P(1)-C(18) 1.764(4), C(18)-C(19) 1.412(5), C(19)-C(23) 1.425(5), C(23)-C(24) 1.392(5), C(24)-N(1) 1.358(4).



Abbildung 6

Kristallstruktur von **5c** mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ru-C(1-5)_{av} 2.182(2), Ru-P(1) 2.2505(4), Ru-C(18) 2.2393(16), Ru-C(19) 2.2033(16), Ru-C(23) 2.2186(17), Ru-C(24) 2.5512(17), P(1)-C(18) 1.764(4), C(18)-C(19) 1.412(5), C(19)-C(23) 1.425(5), C(23)-C(24) 1.392(5), C(24)-N(1) 1.3587(19). P(1)-C(18)-C(19)-C(23) 7.7(2).

Phosphinoaminkomplexe

Die Koordinationsgeometrie der drei Komplexe wird als Klavierstuhlgeometrie beschrieben, wobei die η^3 -koordinierte Phosphaallylgruppe und die beiden Kohlenstoffatome des Enamins die Positionen der Stuhlbeine einnehmen. Die Phospaallylgruppe ist mit beinahe gleich langen Ru-P(1), Ru-C(18) und Ru-C(19) Bindungen annährend symmetrisch an das Metallzentrum gebunden, während sich die Bindungslängen der olefinischen Kohlenstoffe des Enamins Ru-C(23) und Ru-C(24) um 0.3 Å unterscheiden. Die P-C(18) Bindung ist um circa 0.3 Å länger als die C(18)-C(19) Bindung. Dieser signifikante Unterschied in den Bindungslängen wurde auch für andere Ruthenium-Phosphaallyl-Komplexe beobachtet.⁹² Die C(24)-N Bindungen sind signifikant kürzer als die N-C Bindungen in den Aminliganden und weisen somit fast Doppelbindungscharakter auf. Die Bindungssituation innerhalb der $-C=CHNR_2$ Gruppe kann als Enamin-Imin Tautomerie beschrieben werden.



Die Aminogruppe ist vom Metallzentrum weg orientiert und somit zu den CH_2 -Gruppen (C(20), C(21), C(22)) des Fünfriges in *syn*-Position.



η^1 -Phosphallyl- η^3 -Azallylkomplexe

Die NMR-Spektren der Azaallylkomplexe **6a-f** unterscheiden sich signifikant von den Spektren der Phosphallylkomplexe **5a-e**. So wurden in der Verbindung **6a** das olefinische Proton (H¹) bei 5.98 und das Proton der Azaallylgruppe (H⁴) bei 6.02 ppm detektiert. H¹ erscheint als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 10.1 Hz. Die Signale der beiden Protonen sind um etwa 2 ppm tieffeldverschoben. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zeigen die Signale der vier Kohlenstoffe der η^{1} -Phosphaallyl- η^{3} -Azaallyleinheit ebenfalls stark tieffeldverschoben. C³ wurde bei 170.1 ppm mit einer Phosphorkopplung von 29 Hz detektiert. Das Signal von C¹ erscheint mit einer für dem Phosphor benachbarte olefinische Kohlenstoffe typischen Kopplungskonstanten von 47 Hz bei 111.9 ppm. C² und C⁴ findet man bei 85.5 und 74.4 ppm. Bemerkenswert ist die gegenüber den Phosphinsignal des Phosphaallyl-Enaminkomplexes um 60 ppm ins Tieffeld verschobene Resonanz des Azaallylkomplexes bei 74.4 ppm. Die NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe **6b-f** zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den Daten von **6a** und werden nicht explizit besprochen. Ihre charakteristischen Signale sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

⁹² Ji, H. L.; Nelson, J. H.; DeCian, A.; Fischer, J.; Solujic, L.; Milosavljevic, E. B. Organometallics, 1992, 11, 401.

Та	be	lle	3
----	----	-----	---

	Ц.	Ņ	MŖ	[(δ;	qq	m)	10.	-			C	ŅŅ	12(8	, pr	m)		•		ě.	¥ ا	¹ NI	VRI (δ , p	<u>۱۳۳)</u> ۴
	Н	1.		l₄		Ср	Ç	1		C ²		., .	C ₃		C	4	, - · · ·	С	p	<u>η</u>]	(P)F	Ph ₂	CH=	C
•6a -	5.	98.	-6	02		85	1	1129		85	847		1703		74	4	1	81.	34	×		70	3	Sá
6b	6.	35	6	03	4	.76	1	17.7		91.	1		172.	0.	79) .1 ∵		82.	2		Ţ	74	1	
(6c	6	33'	6	12	- /	73	- 4	17-3		91	5		171	7	79	0.0		32.,	3		7	73	3.	
6d	5.9	95	6	17	4	.78	1	19,9)	84.2	2 .		165.	B	72	2.0		31.8	8			73.	8	
.6e.	6	2)))	6	06	* :4	.69	: • ()	22.5	T,	90	8		169	3	-1 79	.8,		32.1		*	2	76	32.5	
.6f	6.	18	6	.14	4	.68	1	22.2	?	91.	0	×.	169.	3	. 77	.2		32.2	2			76,	2	يو بر.

6a und **6f** wurden zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. (Abbildungen 7 und 8). Diese Komplexe weisen ebenfalls Klavierstuhlgeometrie auf. Die Azaallylgruppe und das Phosphin nehmen die Positionen der Stuhlbeine ein. Die Azaallylgruppe ist bezüglich dem Phosphin *exo* orientiert und asymmetrisch an das Metall koordiniert. Die Bindung vom Metall zum Zentralatom der Allylgruppe Ru-C(25) ist signifikant kürzer (um 0.2 Å) als die Bindungen zu den endständigen Atomen der Azallyl-Gruppe (Ru-N(1), Ru-C(24)). Die C(18)-C(19) Bindungslänge beträgt nun ungefähr 1.3 Å und hat somit Doppelbindungscharakter.



Abbildung 7

Festkörperstruktur von **6e** mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF₆ wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ru-C(1-5)_{av} 2.203(3), Ru-N(1) 2.212(2), Ru-C(25) 2.083(2), Ru-C(24) 2.203(3), Ru-P(1) 2.2758(6), P(1)-C(18) 1.806(2), C(18)-C(19) 1.323(4), C(19)-C(24) 1.498(4), C(24)-C(25) 1.420(3), C(25)-N(1) 1.424(3).



Abbildung 8

Festkörperstruktur von **6f** mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF₆ wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ru-C(1-5)_{av} 2.209(2), Ru-N(1) 2.1857(15), Ru-C(25) 2.0885(16), Ru-C(24) 2.2043(17), Ru-P(1) 2.2791(5), P(1)-C(18) 1.7956(18), C(18)-C(19) 1.336(2), C(19)-C(24) 1.505(2), C(24)-C(25) 1.418(2), C(25)-N(1) 1.415(2).

Phosphinoaminkomplexe

Carbenkomplexe

Der Carbenkomplex **7a** wurde vollständig mittels ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert, während **7b** anhand der charakteristischen Signale aus einer Produktmischung mit **6c** identifiziert wurde. Die Wasserstoffe der dem Phosphin benachbarten CH₂-Gruppe erscheinen in den Protonenspektren als Multipletts zwischen 3.66 und 3.47 ppm. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum findet man das Signal des Carbenkohlenstoffes (C⁴) als Dublett mit einer 13 Hz Kopplung im erwarteten Bereich bei 225.2 bzw. 222.9 ppm. Die olefinischen Kohlenstoffe C² und C³ wurden bei 73.8 ($J_{CP} = 16$ Hz), 74.3 ($J_{CP} = 16.9$ Hz), 71.7 ($J_{CP} = 3.0$ Hz) und 71.2 ppm detektiert. Die dem Phosphin benachbarte, nicht ans Metallzentrum gebundene CH₂-Gruppe findet man bei 37.0 und 36.7 ppm mit J_{CP} Kopplungen von 35.3 Hz. Bemerkenswert ist die starke Hochfeldverschiebung der Phosphinsignale (um circa 100 ppm), welche bei -34.3 und -37.8 ppm erscheinen. **7a** wurde zuaätzlich durch Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht. Abbildung 9 zeigt die Kristallstruktur von **7a**.



Abbildung 9

Festkörperstruktur von **7a** mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF₆ wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(1-5)_{av} 2.204(9), Ru-C(24) 2.006(7), Ru-C(23) 2.201(7), Ru-C(19) 2.444(8), Ru-P(1) 2.2630(18), P(1)-C(18) 1.818(7), C(18)-C(19) 1.493(12), C(19)-C(23) 1.421(12), C(23)-C(24) 1.508(11), C(24)-N(1) 1.147(9).

Die Ruthenium-Carben-Bindung Ru-C(24) weist mit einer Länge von 2.006(7) Å eindeutig Doppelbindungscharakter auf. Die C(19)-C(23) Bindungslänge ist mit 1.421 (12) Å kürzer als die analoge C(19)-C(24)-Bindung in Komplex **6e** (1.498(4) Å) und kann somit ebenfalls als Doppelbindung beschrieben werden. Die Gesamtgeometrie des Komplexes wird, wie bei den anderen Cyclopentadienylkomplexen, als Klavierstuhlkonformation bezeichnet.

Mechanistische Betrachtungen

Um nähere Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus zu gewinnen, wurden DFT/B3LYP-Berechnungen durchgeführt. Da die Bildung des Allylcarbens durch nucleophilen Angriff des Phosphins am Metallacyclopentatrien sowohl durch experimentelle Daten^{86a} als auch durch theoretische Berechnungen^{86b} bestätigt ist, wurden die idealisierten Modellkomplexe [RuCp(=C(H)- $(\eta^3$ -CHCHCHPH₂NH₂]⁺ (**A**,**B**) bzw. [RuCp(=C(H)- $(\eta^3$ -CHCHCHP(CH₃)₂NHCH₃]⁺ als Ausgangspunkt für die Berechnungen gewählt. Schema 9 zeigt die im Laufe der Synthese der η^3 -Phosphaallyl- η^2 -Enamin (**E**) bzw. η^1 -Phosphaallyl- η^3 -Azaallyl (**G**) Komplexe auftretenden Intermediate. In Abbildung 10 sind das Energieprofil (in kcal/mol) der Reaktion zum Phosphaallyl-Enamin (**E**) sowie die berechneten Geometrien der Verbindungen **A** bis **E** und die korrespondierenden Übergangszustände TS_{AB} bis TS_{DE} detailliert mit den aussagekräftigsten Bindungsabständen dargestellt.

Schema 9







Ε





D



F

Abbildung 10

Die Gesamtreaktion von A nach E ist exotherm und setzt eine Energie von 28 kcal/mol frei. Der erste Schritt der Reaktion erfordert die Rotation des Amins um die P-N-Achse, um eine Annährung des Amins an den Carbenkohlenstoff überhaupt erst zu ermöglichen. Diese Drehung hat eine kleine Energiebarriere von 6.7 kcal/mol (TSAB). Die weitere Annährung des Amins an den

0

٦+

Carbenkohlenstoff und Verlängerung der P-N-Bindung (TS_{BC}) erfordert 17.9 kcal/mol. Die Ausbildung der σ-Bindung zum Carbenkohlenstoff führt zum cyclischen Intermediat C und ist um 0.3 kcal günstiger. In diesem Reaktionsschritt wird die Bindung des Amins zum Phosphin von 1.65 auf 1.81 Å verlängert, während simultan eine neue Bindung zum Carbenkohlenstoffatom des Allylcarbens aufgebaut wird. Gleichzeitig dazu verlängert sich auch die Bindung des Carbens zum Metallzentrum. Diese geringe Absenkung der Energie und die niedrige Energiebarriere zum Übergangszustand TSco zeigen, dass dieses Intermediat nicht stabil ist. Es reagiert durch Aufbrechen der P-N-Bindung und Ausbildung einer Phosphor-Metallbindung zum Phosphaallyl-Enaminkomplex mit der Aminogruppe in anti-Position (bezogen auf die CH2-Gruppen des durch das Diin gebildeten Ringes im Realkomplex) D weiter. In diesem Komplex ist die vormalige Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung zum Carbenkohlenstoff auf 2.95 Å verlängert, was einer relativ langen Ru-C Einfachbindung entspricht. D lagert sich durch Drehung der Aminogruppe um die C-N-o-Achse in den Phosphaallyl-Enaminkomplex mit der Aminofunktionalität in syn-Position (E) um. Die berechnete Geometrie von E zeigt hervorragende Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Phosphaallyl-Enaminkomplexen 5a-e. Die Ru-C(24)-Bindung ist in den Realkomplexen aufgrund der Substituenteneinflüsse mit Längen im Bereich von 2.5 Å etwas kürzer als die analoge Bindung im Modellkomplex mit 2.69 Å, während die C-N Bindungen in Real- und Modellkomplexen annährend gleiche Länge besitzen. D und E sind Isomere, die sich nur in der Orientierung der Aminogruppe unterscheiden. Dennoch benötigt die Rotation um die C-N-Achse in den modellierten, unsubstituierten Komplexen (D zu E) den relativ hohen Energieaufwand von 22.4 kcal/mol. Die in Abbildung 10 in Klammer gesetzten Energien wurden für den methylsubstituierten Modellkomplex $[RuCp(=C(H)-(\eta^3-CHCHCHP(CH_3)_2NHCH_3]^*$ berechnet. Diese Daten mit wesentlich niedrigeren Energiebarrieren zeigen, dass das Energieprofil der Reaktion für manche States sehr stark von den Substituenten am Phosphor und am Amin bzw. von der Kettenlänge des eingesetzten Diins abhängig ist. Die Energie des methylsubstituierten Intermediates D liegt mit -12.8 kcal/mol um 11.3 kcal/mol höher als die des unsubstituierten Intermediates (-24.1 kcal/mol), was eine Rotation um die C-N-Achse energetisch begünstigt. Die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten (max. 15 min) bei der Bildung der Phosphaallyl-Enamin-Komplexe lassen den Schluss zu, dass die Energiebarrieren in den Realkomplexen um einiges niedriger liegen, als in den berechneten Modellkomplexen.

Bei den Reaktionen mit den aliphatischen Aminresten -NHPr^{*n*}, -NEt₂ und -NC₅H₁₀ verlaufen die Reaktionen über nucleophilen Angriff des Amins am Carbenkohlenstoff des Allylcarbens. Der Grund dafür liegt zum einen, im Falle von NEt₂ und NC₅H₁₀, am Fehlen eines Protons, zum anderen aber vor allem in der erheblich höheren Basizität aliphatischer Amine im Vergleich zu aromatischen Aminen, was im Falle von NHPr^{*n*} zu einer stärkeren Bindung des Protons an das Amin führt, und eine 1,2-H-Wanderung und Ausbildung des η^4 -Butadienylkomplexes erschwert bzw. verhindert. Bei der Umsetzung der Alkylaminophosphinkomplexe mit terminalen Alkinen konnten keine charakterisierbaren Produkte erhalten werden. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass die Gegenwart eines Substituenten am Carbenkohlenstoff des Allylcarbens den Angriff des Amins aus sterischen Gründen erschwert bzw. unmöglich macht.

Die Umlagerung vom experimentell erhaltenen Phosphaallyl-Enamin-Komplex E zum Phosphaallyl-Azaallyl-Komplex **G** erfordert die Rotation der Aminogruppe um die C-N- σ -Achse unter abermaliger Ausbildung des Isomers **D** unter gleichzeitiger Verlängerung der dem Stickstoff benachbarten Ru-C⁴-Bindung auf 2.95 Å. Die Bildung von **D** ist ein Hinweis darauf, dass diese Rotation über eine sehr geringe Energiebarriere verlaufen muss. Abbildung 11 zeigt das Energieprofil dieser Reaktion sowie die berechneten Geometrien der Verbindungen **D** bis **G**, die Geometrien der korrespondierenden Übergangszustände **TS**_{DF} und **TS**_{FG} und die aussagekräftigsten Bindungslängen.



Abbildung 11

Die Bildung des Intermediates F erfordert einen Energieaufwand von 12.2 kcal/mol (TS_{DE}) und ist endotherm.

Bei dieser Reaktion werden zwei Metallkohlenstoffbindungen aufgebrochen und der P-C-C-C-Ring klappt unter gleichzeitiger Verkürzung der Ru-C⁴-Bindung nach unten. Im letzten Schritt wird die Ru-C⁴-Bindung weiter bis auf 2.10 Å verkürzt und der Azaallylkomplex **G** gebildet. Die berechneten Bindungslängen von **G** (Ru-C(4) und C(4)-N(1)) stimmen mit den aus den Kristallstrukturanalysen der Realkomplexe **6e** und **6f** erhaltenen Bindungslängen sehr gut überein. Die Gesamtreaktion von **D** zu **G** setzt 11.8 kcal/mol frei und ist somit exotherm. Die η^1 -Phosphallyl- η^3 -Azaallyl-Komplexe (**6**) sind vergleichbar mit dem Modellkomplex **G** und entsprechen der energetisch stabileren Spezies, während die η^3 -Phosphaallyl- η^2 -Enamin-Komplexe (**5**) mit dem Modellkomplex **E** verglichen werden können und schneller gebildet werden.

2.1.5. Zusammenfassung

Durch Umsetzung des Cyclopentadienyl-Trisacetonitrilkomplexes [RuCp(CH₃CN)₃]PF₆ mit einem Äquivalent der Phosphinoamine PPh₂NHR (R = Ph, Bu^t, Prⁿ) und PPh₂NR₂ (R = Et, C₅H₁₀) wurden Mono-Phosphinoaminkomplexe $[RuCp(Ph_2PNHR)(CH_3CN)_2]^{\dagger}$ des Typs bzw. $[RuCp(Ph_2PNR_2)(CH_3CN)_2]^*$ in sehr guten Ausbeuten synthetisiert. Bei der Reaktion von $[RuCp(Ph_2PNHPh)(CH_3CN)_2]^{\dagger}$ mit terminalen Alkinen HC=CR (R = Ph, p-MeC₆H₅, Bu²) und Diinen $HC \equiv C(CH_2)_n C \equiv CH$ (n = 3, 4) wurden η^4 -Butadien-Amidokomplexe des Typs [RuCp(η^4 -C₄H₃(R)- $PPh_2 - \kappa^1 - (N) - NPh)]PF_6$ erhalten. Die Reaktion verläuft über nucleophilen Angriff des Phosphins an einem Carbenkohlenstoff des durch oxidative Kupplung zweier Alkine entstandenen Ausbildung eines Allycarbenkomplexes [RuCp(=C(R')- $(\eta^3$ -Metallacyclopentatriens unter CHCHCHPh₂PNHPh]⁺. Dieser reagiert durch NH-Aktivierung unter 1,2-H-Wanderung und nucleophilem Angriff des Amids am Metallzentrum zum Butadien-Amidokomplex weiter. Bei der Reaktion der aliphatischen Mono-Phosphinoaminkomplexe mit terminalen Alkinen konnten keine definierten Produkte erhalten werden, während bei der Reaktion mit terminalen Diinen η^3 -Phosphaallyl- η^2 -Enamin-Komplexe des Typs {RuCp(η^3 -(P,C,C)-PPh₂CH=C-(CH₂)_n- η^1 -(C)-C=CH-NR₂)]⁺ isoliert wurden. Diese Reaktion beeinhaltet ebenfalls die Bildung des Allylcarbenkomplexes und anschließend den nucleophilen Angriff der wesentlich basischeren Aminofunktionalität am Carbenkohlenstoff des Allylcarbens unter Spaltung der P-N-Bindung. Die Phosphaallyl-Enaminkomplexe bilden sich schneller und stellen somit die kinetisch günstigeren Produkte dieser Reaktion dar. Sie lagern sich durch Wärmezufuhr in die thermodynamisch günstigeren η^{1} -Phosphallyl-η³-Azaallyl-Komplexe des Typs [RuCp(η¹-(P)-PPh₂CH=C-(CH₂)_n-η³-(C,C,N)-C=CH-NR₂)]⁺ Mittels zusätzlich durchgeführter DFT-Berechnungen konnte um. ein Reaktionsmechanismus postuliert werden. Durch Erhitzen der η^3 -Phosphaallyl- η^2 -Enamin-Komplexe in einem koordinierenden Lösungsmittel konnte eine erneute Umlagerung der η^1 -Phosphallyl- η^3 -Azaallyl-Komplexe in Carbenkomplexe des Typs [RuCp(=C(NEt_2)- η^2 -(C,C)-C(CH_2)_4C-CH_2-(η^1 -(P)-PPh_2]⁺ beobachtet werden. Bei der Bildung der η^3 -Phosphaallyl- η^2 -Enamin-Komplexe und deren Umlagerung zu den η^1 -Phosphallyl- η^3 -Azaallyl-Komplexen handelt es sich um eine erstmalig innerhalb der Chemie der Phosphinoaminkomplexe beobachtete und vollständig aufgeklärte Umlagerungsreaktion.

2.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe

2.2.1. Allgemeines

Metallacyclobutenkomplexe

Metallacyclobuten Komplexe mit Heteroatomen im Ring vom Typ A mit X und/oder Y = C, N, O, S und P werden in der Literatur vergleichsweise selten beschrieben (Schema 10). Diese Komplexe wurden meist durch [2+2] Cycloadditionsreaktionen,⁹³ aber auch durch thermisch induzierte Umlagerungen⁹⁴ und Isomerisierung⁹⁵ erhalten. Viergliedrige Aza-Phospha-Carbene mit X = PR₂ und Y = NR wurden in der Literatur bislang nicht beschrieben.





Eine Reihe von den Aza-Phospha-Carbenen ähnlichen Übergangsmetall-Bis(Phosphinoimin)-Carben-Komplexen des Typs **B-D**, in denen das Carben als Chelat $\kappa^2(C,N)$ koordiniert, wurden innerhalb der letzten Jahre in der Arbeitsgruppe von Cavell synthetisiert. Der pinzerähnliche Typus **B** wurde bei der Umsetzung des Bis(iminophosphorano)methan Liganden CH₂(R₂P=NR) mit den

⁹³ a) Carlton, L.; Davidson, J. L.; Miller, J. C.; Muir, K. W. J. Chem. Soc., Chem. Commun, 1984, 11. b) Fischer, E. O.;
Filippou, A. C.; Alt, H. G.; Thewalt, U. Angew. Chemie, 1985, 97, 215. c) Jamison, G. M.; Saunders, R. S.; Wheeler, D. R.;
Alam, T. M.; McClain, M. D.; Loy, D. A.; Ziller, J. W. Organometallics, 1996, 15, 3244. d) Handwerker, B. M.; Garnett, K. E.;
Nagle, K. L.; Geoffroy, G. L.; Rheingold, A. L. Organometallics, 1990, 9, 1562.

⁹⁴ a) Licandro, E.; Maiorana, S.; Manzotti, R.; Papagani, A.; Perdiccia, D.; Pryce, M.; Tiripiccio, A.; Lanfranchi, M. Chem. Commun., **1998**, 383. b) Adams, R. D.; Chen, G. Organometallics, **1992**, *11*, 837.

⁹⁵ Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcia-Yebra, C.; Gutierrez-Puebla, E.; Olivan, M. Organometallics, 2000, 19, 2184.

frühen Übergangsmetallen Titan, Zirkon und Hafnium,⁹⁶ Samarium⁹⁷ und Molybdän⁹⁸ erhalten. Die gebrückte Spezies **C** wurde für die Metalle Chrom⁹⁹, Aluminium¹⁰⁰ und die Metalle der vierten Hauptgruppe¹⁰¹ beobachtet. Aza-Phospha-Butadienkomplexe des Typs **D** in denen das Bis-Phosphinoimin als Bidentat nur an ein Metallzentrum $\kappa^2(C,N)$ koordiniert, wurden für Platin¹⁰² und Ruthenium¹⁰³ erhalten.

Die Ausgangsverbindungen

Als Ausgangsverbindungen für die Synthese der Phosphinoaminkomplexe wurden die neutralen Ruthenium-Komplexe mit Cyclopentadienyl- **8,9** bzw. Trispyrazolylborat-Halbsandwichliganden **10** eingesetzt (Schema 11).

Schema 11



Die beiden Halbsandwichliganden Tp und Cp sind isoelektronische anionische 6-Elektronen-Donoren. Dennoch unterscheiden sich die jeweiligen Ruthenium-Komplexe beträchtlich in ihren Reaktivitäten. Durch den wesentlich größeren berechneten Kegelwinkel des Tp-Liganden (180°) im Vergleich zu Cp (100°) lässt dieser lediglich drei weitere Koliganden zu, während bei Cp-Halbsandwichkomplexen auch siebenfach koordinierte Spezies möglich sind.

Die unterschiedlichen Reaktivitäten von Trispyrazolylborat- und Cyclopentadienylkomplexen lassen sich anhand der Austauschraten der Acetonitrilliganden in den Verbindungen $[RuCp(CH_3CN)_3]^*$ (k_{ex} = 5.6 s⁻¹/25°C) und $[RuTp(CH_3CN)_3]^*$ (k_{ex} = 1.2 x 10⁻⁸ s⁻¹/25°C) veranschaulichen. Der Austausch der Acetonitrilliganden läuft am Tp-Komplex um den Faktor 10⁸ langsamer ab als beim analogen Cp-Komplex.

2.2.2. Precursor

Synthese

Die Synthese der Cyclopentadienyl-Bisphosphinoaminkomplexe erfolgte durch Umsetzung von 8 mit den Phosphinoaminen PPh₂NHPh und PPh₂NHPrⁿ (Überschuss) in Toluol. Die

⁹⁸ Leung, W.-P.; So, C.-W.; Wang, J.-Z.; Mak, T. C. W. Chem. Commun. 2003, 248.

⁹⁶ a) Cavell, R. G.; Kamalesh-Babu, R. P.; Kasani, A.; McDonald, R. J. Am. Chem. Soc., **1999**, *121*, 5805. b) Kamalesh-Babu, R. P.; Kasani, A.; McDonald, R.; Decker, S. A.; Klobukowski, M.; Cavell, R. G. Organometallics, **1999**, *18*, 4226. c) Kamalesh-Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. Chem. Commun., **2000**, 481.

⁹⁷ Aparna, K.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 726.

⁹⁹ Kasani, A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. Chem. Commun. 1999, 1993.

¹⁰⁰ Aparna, K.; McDonald, R.; Cavell, R. G. J. Am. Chem. Soc. **2000**, 122, 9314.

¹⁰¹ Leung, W.-P.; Wang, Z.-X.; Li, H.-W.; Mak, T. C. W. Angew. Chem., Int. Ed. 2001, 40, 2501.

¹⁰² Jones, N. D.; Lin, G.; Gossage, R. A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. Organometallics 2003, 22, 2832.

¹⁰³ Cadierno, V.; Diez, J.; Garcia-Alvarez, J.; Gimeno, J.; Calhorda, M. J.; Veiros, L. F. Organometallics 2004, 23, 2421.

Reaktionslösungen wurden für 12 Stunden auf Rückfluss erhitzt, wobei sich die Farbe der Lösungen von orange auf rot änderte. Da bei der Reaktion von 8 mit PPh₂NHBu^t nur der Triphenylphosphin-Phosphinoaminkomplex RuCp(PPh₃)(PPh₂NHBu^t)CI erhalten werden konnte, wurde stattdessen 9 mit PPh₂NHBu^t (2 Äquivalente) in siedendem Toluol umgesetzt. (9 wurde nur in diesem speziellen Fall eingesetzt, da die Synthese dieser Ausgangsverbindung mehrere Schritte umfasst und die Gesamtausbeute wesentlich niedriger als die von 8 ist.) Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden die Rückstände in Dichlormethan aufgenommen und durch Zugabe von Pentan die orangefarbenen, luftstabilen Cp-Bisphosphinoaminkomplexe 11a-c in guten Ausbeuten von 88–95% isoliert.

Umsetzung von **10** mit den Phosphinoaminen Ph₂PNHPh und Ph₂PNHPrⁿ und Ph₂PNHBu^t (4 Äquivalente) in Toluol für drei Stunden unter Rückfluss lieferte nach Zugabe von Ether und Petrolether die gelben Tp-Bisphosphinoaminkomplexe **12a-c** in guten Ausbeuten. **12a-c** sind gelbe luftstabile Feststoffe, die sich jedoch in Lösung an Luft innerhalb weniger Stunden zersetzen.



Schema 12

Charakterisierung

Die Cp- und Tp-Bisphosphinoaminkomplexe **11a-c** und **12a-c** wurden mittels ¹H-, ³¹P{¹H}- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie, **11a** und **12a** auch mit Festkörper-NMR-Spektroskopie (³¹P-HPDEC/MAS-NMR) charakterisiert. Die Protonen-Spektren der Komplexe **11a,c** und **12a,c** zeigen für die Protonen der Phosphinoamine "pseudo"-Tripletts zwischen 8.32 und 3.30 ppm. Diese Signalform kommt durch Kopplung mit den beiden Phosphoratomen zustande. Die Signale für die Amin-Protonen von **11b** und **12b** erscheinen als Multipletts im Bereich von 4 ppm. Die Cp-Ringe der Verbindungen **11a-c** ergeben Singuletts bei 4.07, 4.14 und 3.79 ppm. Die Signale der P-N-

Liganden werden aufgrund deren Äquivalenz in Lösung als Singuletts zwischen 71.9 und 88.3 ppm detektiert. Die charakteristischen Signale der Precursoren **11a-c** und **12a-c** sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

s s	H-NMR (δ, ppm)	MR (δ, ppm)
	Ср NH J _{HP} [Hz] Ср J _{CP} [Hz]	PPh ₂
•11a	4.07 6.17 6.6 81.5 2.5	71.9
11b	4.14 3.78 m 80.7 - 2.5	82.8
11c	3.79 3.30 5.7 2.5	7.1.9 mě -
12a	8.32 7.3	76.8
12b	4.37 m	88.3
12c	3.87 7.4 6	82.6

Während in Lösung (CD₂Cl₂) auch bei einer Temperaur von -90°C beide Phosphoratome äquivalent sind, zeigen die ³¹P-Festkörper-Spektren der Verbindungen **11a** und **12a** zwei Phosphorsignale bei 81.9 und 76.9 bzw. 62.8 und 65.9 ppm. Dies ist ein Hinweis auf zwei im Festkörper nicht äquivalente Phosphine. Abbildung 12 zeigt das ³¹P-Festkörperspektrum von **11a**.



Festkörperspektrum von **11a**. Bei den mit * gekennzeichneten Signalen handelt es sich um Rotationsseitenbanden.

Die Komplexe **11a**, **11c** und **12a** wurden auch mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Geeignete Kristalle wurden im Falle von **11a** durch Abdampfen einer Chloroformlösung und von **11c** und **12a** durch Überschichten von Dichlormethanlösungen mit Pentan erhalten. Die Abbildungen 13, 14 und 15 zeigen die Kristallstrukturen von **11a**, **11c** und **12a**.



Abbildung 13

Festkörperstruktur von **11a** mit 50% Schwingungsellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(1-5)_{av} 2.210(1), Ru-P(1) 2.2798(3), Ru-P(2) 2.2947(3), Ru-CI 2.4413(3), P(1)-N(1) 1.681(1), P(2)-N(2) 1.693(1), N(1)-C(18) 1.398(2), N(2)-C(36) 1.403(2), P(1)-Ru-P(2) 97.52(1), P(1)-Ru-CI 90.78(1), P(2)-Ru-CI 89.56(2), P(1)-N(1)-C(18) 133.5(1), P(2)-N(2)-C(36) 129.5(1); N(1)-H(1N)···CI 3.094(1), N(2)-H(2N)···CI 3.335(1), C(31)-H(31C)···CI 2.795.



Abbildung 14

Kristallstruktur von **11c** mit 40% Schwingungsellipsoiden. Der zweite Komplex wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(1-5)_{av} 2.2016(5), Ru-P(1) 2.3102(12), Ru-P(2) 2.3096(12), Ru-Br 2.5905(5), P(1)-N(1) 1.584(4), P(2)-N(2) 1.597(4), N(1)-C(41) 1.497(6), N(2)-C(71) 1.440(7), P(1)-Ru-P(2) 96.22(4), P(1)-Ru-Br 90.05(3), P(2)-Ru-Br 95.30(3), P(1)-N(1)-C(41) 1.33.0(3), P(2)-N(2)-C(71) 136.5(4); N(1)-H(1N)\cdots Br 3.373(4), N(2)-H(2N)\cdots Br 3.471(4).


Abbildung 15

Festkörperstruktur von **12a**·CHCl₃ mit 40% Schwingungsellipsoiden. CHCl₃ wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-N(2) 2.153(1), Ru-N(4) 2.142(1), Ru-N(6) 2.083(1), Ru-P(1) 2.3105(5), Ru-P(2) 2.3125(4), Ru-CI 2.4436(4), P(1)-N(7) 1.695(1), P(2)-N(8) 1.688(1), N(7)-C(22) 1.4159(19), N(8)-C(40) 1.4072(18), P(1)-Ru-P(2) 96.29(1), P(1)-Ru-CI 89.96(1), P(2)-Ru-CI 90.64(1), P(1)-N(7)-C(22) 134.5(1), P(2)-N(8)-C(40) 134.2(1); N(7)-H(7N)···CI 3.096(1), N(8)-H(7N)···3.087(2).

Die Cyclopentadienyl-Komplexe **11a** und **11c** zeigen Klavierstuhlgeometrie mit den beiden Phosphinoaminliganden und dem Chlorid bzw. Bromid als den Beinen.

Der Trispyrazolylborat-Komplex **12a** weist die für Tp-Komplexe charakteristische oktaedrische Geometrie auf.

In allen drei Komplexen führt der hohe sterische Anspruch der Phosphinoaminliganden zu einer asymmetrischen Anordnung der Phenylgruppen. Komplex **11c** kristallisiert mit zwei unabhängigen Komplexen pro asymmetrischer Einheit, die sich in der Orientierung eines P-N-Liganden, der beim zweiten Komplex um ca. 120° um die Ru-P-Bindungsachse verdreht ist, unterscheiden. Die Komplexe **11a**, **11c** und **12a** werden im Festkörper durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Aminogruppen und/oder zwischen den Aminogruppen und den Chlorid bzw. dem Bromidliganden stabilisiert. **11a** und **11c** weisen zwei N-H…CI bzw. Br-Brücken und **11c** auch eine C-H…CI Brücke auf, während in **12a** sowohl eine intramolekulare N-H…N- als auch eine N-H…CI-Brücke vorhanden ist, was auch durch das ³¹P-Festkörper-NMR bestätigt wird.

Die Tatsache, dass in Lösung bei tiefen Temperaturen nur ein ³¹P-NMR-Signal für die beiden Phosphinoaminliganden beobachtet wird, lässt auf eine schwache Wasserstoffbindung und raschen Austausch zwischen den Brücken schließen. Um den Grad der Stabilisierung durch intramolekulare N-H…CI-Wasserstoffbrückenbindung abschätzen zu können, wurden DFT-Rechnungen mit dem Modellkomplex RuCp(PH₃)(PH₂NH₂)CI durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Ausbildung einer Wasserstoff-Chlor-Brücke die Energie des Komplexes X gegenüber X' um 2.5 kcal/mol absenkt (Abbildung 16).



Abbildung 16 Relative Energien [kcal/mol]

Im modellierten Komplex X beträgt die berechnete NH···CI Bindungslänge 2.47 Å und indiziert somit eine im Vergleich zum substituierten Realkomplex **11a** stärkere Wasserstoffbrückenbindung. Im Realkomplex **11a** betragen die N-H···CI Bindungslängen 3.094(1) bzw. 3.335(1) Å. Durch die Substitution mit Phenyl erlangen die Stickstoffe eine höhere Basizität, stärken dadurch die N-H-Bindung, wodurch die zur ersteren konkurrierende NH···CI Bindung in entsprechendem Maße geschwächt wird.

Die geringe energetische Barriere zwischen X und X' lässt sich durch die thermischen Schwingungen des Molelüls in Lösung leicht überwinden, weshalb im Gegensatz zum Festkörper-NMR-Spektrum in Lösung auch bei tiefer Temperatur keine Inäquivalenz der Phosphoratome spektroskopisch beobachtet werden konnte.

2.2.3. Chlorid-Abstraktion

Um zu zeigen, dass aus den Bis-Phosphinoamin-Komplexen **11a-c** durch Abziehen des Chlorids *in situ* eine reaktive 16e-Spezies generiert werden kann, wurde **11a** mit dem Silbersalz der Trifluormethansulfonsäure (1 Äquivalent) in Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktionlösung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von orange auf gelb und die Bildung von Silberchlorid als feinen weißen Niederschlag beobachtet wurden (Schema 13).

Schema 13



Durch Zugabe von Diethylether wurde der neutrale Komplex $RuCp(PPh_2NHPh)_2(\eta^1-OSO_2CF_3)$ (13) in einer Ausbeute von 72% als hellgelber luftstabiler Feststoff erhalten. Komplex 13 reagiert in Chloroform innerhalb von zwei Tagen bei Raumtemperatur wieder zum Ausgangskomplex 11a zurück.

Mit anderen chloridabziehenden Reagenzien wie Natriumtetraphenylborat, Natrium-BArF bzw. Thalliumtriflat konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Die Struktur von **13** wurde mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Abbildung 17 zeigt die Festkörperstruktur von **13**. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Protonen der Phosphinoaminliganden als "pseudo"-Tripletts bei 5.49 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8 Hz im Vergleich zum Ausgangskomplex **11a** um 0.6 ppm hochfeldverschoben, während das Signal des Cyclopentadienylliganden um 0.13 ppm ins Tieffeld verschoben ist und bei 4.20 ppm detektiert wird. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt das Signal für den Cp-Ring ebenfalls leicht tieffeldverschoben bei 84.0 ppm. Das Signal der beiden äquivalenten P-N-Liganden wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum als Singulett bei 77.3 ppm beobachtet.



Abbildung 17

Kristallstruktur von **13** mit 20% Schwingungsellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(1-5)_{av} 2.188(4), Ru-P(1) 2.305(1), Ru-P(2) 2.315(1), Ru-O(1) 2.234(3), P(1)-N(1) 1.680(3), P(2)-N(2) 1.680(3), P(1)-Ru-P(2) 98.99(3), P(1)-Ru-O(1) 86.4(1), P(2)-Ru-O(1) 86.2(1), P(1)-N(1)-C(18) 131.4(3), P(2)-N(2)-C(36) 132.8(2); N(1-H(1))···O(1) 2.935(4), N(2)-H(2)···O(3) 3.305(6).

Die Struktur von **13** weist die für Cyclopentadienyl-Komplexe typische Klavierstuhlgeometrie auf. Die Festkörperstrukturen von **11a** und **13** zeigen hinsichtlich der Ru-Cp, Ru-P Bindungslängen und der räumlichen Anordnung der P-N-Liganden gute Übereinstimmung.

Das Triflatanion ist über ein Sauerstoffatom mit einer Ru-O(1) Bindungslänge von 2.234(3) Å η^1 an das Metallzentrum gebunden. Komplex **11a** wird außerdem durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Protonen der Phosphinoamine und den Sauerstoffatomen des Triflats stabilisiert. In der Literatur sind nur wenige Beispiele für η^1 -Triflatkomplexe bekannt.¹⁰⁴ Wird das Chlorid statt mit Silbertriflat mit Silberhexafluoroantimonat abgezogen, erhält man nach Aufarbeitung den kationischen gelb gefärbten Komplex [RuCp($\kappa^2(P,P)Ph_2PNHC_6H_4PPh_2$)(NH₂Ph)]SbF₆ (**14**) in 90% Ausbeute (Schema 14).

¹⁰⁴ a) Gemel, C.; Kalt, D.; Mereiter, K.; Sapunov, V. N.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics*, **1997**, *16*, 427. b) Sutter, J. P.; James, S. L.; Steenwinkel, P.; Karlen, T.; Grove, D. M.; Veldman, N.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics*, **1996**, *15*, 941. c) Kraakman, M. J. A.; de Klerk-Engels, B.; de Lange, P. P. M.; Vrieze, K.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *Organometallics*, **1992**, *11*, 3774. d) Plosser, P. W.; Gallucci, J. C.; Wojcicki, A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2376.

Schema 14



14 wurde mittels ¹H-, ³¹P{¹H}- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum wird das dem Cp-Ring zugeordnete Signal bei 4.61 ppm detektiert. Die Protonen des Anilinliganden erscheinen als zwei Dubletts 3.80 und 3.11 ppm mit Kopplungskonstanten von 11.2 und 10.7 Hz. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt für den κ^2 (P,P) gebundenen Ph₂PNHC₆H₄PPh₂ Liganden durch die unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Phosphine ein AX-Muster mit zwei Dubletts bei 103.1 und 48.5 ppm mit *J_{PP}* Kopplungen von 63.3 Hz.

Zusätzlich wurde die Struktur von **14** durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer Methylenchloridlösung von **14** mit Pentan erhalten (Abbildung 18).



Abbildung 18

Festkörperstruktur von **14**·CH₂Cl₂ mit 25% Schwingungsellipsoiden. SbF₆ und CH₂Cl₂ wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(1-5)av 2.214(5), Ru-P(1) 2.271(2), Ru-P(2) 2.285(2), Ru-N(2) 2.238(5), P(1)-N(1) 1.692(5), P(1)-Ru-P(2) 86.92(5), P(1)-N(1)-C(18) 122.2(4), Ru-N(2)-C(36) 125.5(3).

Komplex. **14** weist Klavierstuhlgeometrie auf. Die Ru-P(1) und Ru-P(2) Bindungslängen sind mit 2.271(2) und 2.285(2) Å kürzer als die Ru-P(1) und Ru-P(2) Bindungslängen in den Komplexen **11a** und **13** mit 2.2798(3), 2.2947(3), 2.305(1) und 2.315(1) Å. Der von den beiden Phosphinen und Ruthenium eingeschlossene Winkel ist durch die κ^2 (P,P) Koordination des Ph₂PNHC₆H₄PPh₂ Liganden mit 86.92(5)° ebenfalls kleiner als in **11a** (97.52(1)°) und **13** (98.99(3)°). Die Ru-N(2) (Anilin) Bindungslänge beträgt 2.238(5) Å und der zugehörige Ru-N(2)-C(36) Winkel 125.5(3)°. Diese Daten sind mit den literaturbekannten Komplexen [RuTp(PMe₃)(NH₂Ph)]⁺ und

 $[RuTp(P(OMe)_3)(NH_2Ph)]^{+105}$ mit Ru-N Bindungslängen von 2.211(3) und 2.182(2) Å und Ru-N-C Bindungswinkeln von 123.6(2) und 120.8(1)° vergleichbar.

Da während dieser Reaktion mittels NMR-Spektroskopie keine Zwischenprodukte beobachtet wurden, kann kein Mechanismus für die Bildung von **14** angegeben werden. Mögliche Reaktionswege beinhalten die Bildung eines hochreaktiven koordinativ ungesättigen 16e⁻-Komplexes [RuCp(PPh₂NHPh)]^{*}. Dieser reagiert dann durch CH-Aktivierung der Phenylgruppe eines Anilinsubstituenten unter Phosphinmigration des zweiten Phosphinoaminliganden und Aufbrechen von dessen P-N-Bindung zu **14**, wobei die freigewordene Koordinationsstelle durch Anilin besetzt wird.

2.2.4. Reaktion mit terminalen Alkinen

Die Reaktion mit terminalen Alkinen führt zunächst zu Vinylidenkomplexen. Aus der Literatur ist bekannt, dass vor allem kationische Vinylidenkomplexe in der Lage sind, Nucleophile wie Amine²³ oder Alkohole²⁴ unter Ausbildung von heteroatomstabilisierten Carbenkomplexen an den positiv geladenen α-Kohlenstoff zu addieren. Diese Reaktion wird zusätzlich vereinfacht, wenn der nucleophile Angriff intramolekular erfolgen kann.^{4,5} Die Cp- und Tp- Bisphosphinoaminkomplexe besitzen durch ihre Bifunktionalität die Voraussetzung für derartige Folgereaktionen. Im Folgenden wird die Reaktivität der Phosphinoaminkomplexe **11a-c** und **12a-c** gegenüber terminalen Alkinen und ω-Alkinolen beschrieben.

Synthese

Cyclopentadienylkomplexe

Die Cyclopentadienylkomplexe **11a-c** wurden mit den terminalen Alkinen HC=CR (R = Ph, p-Tolyl, Buⁿ) (3 Äquivalente) sowie dem ω -Alkinol 3-Butin-1-ol in Dichlormethan in Gegenwart des Silbersalzes der Triflourmethansulfonsäure (1.05 Äquivalente) umgesetzt (Schema 15).



Schema 15

¹⁰⁵ Conner, D.; Jayaprakash, K. N.; Gunnoe, T. B.; Boyle, P. D. Inorg. Chem., 2002, 41, 3042.

Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Während der Reaktion wurde eine Farbänderung der Reaktionslösung von orange auf gelb sowie die Bildung von Silberchlorid beobachtet. Durch Zugabe von Ether und Petrolether wurden orangegelbe Feststoffe isoliert.

Diese Feststoffe wurden als die cyclischen, viergliedrigen Aza-Phospha-Carbenkomplexe **15a-c** und **16a-c** identifiziert. Bei der Reaktion mit terminalen Alkinen bildet sich zunächst der Vinylidenkomplex, welcher jedoch sofort durch intramolekularen Angriff der Amino-Funktionalität eines Phosphinoaminliganden am α-Kohlenstoffatom des Vinylidens und 1,3-H-Shift des NH-Protons zum cyclischen Aza-Phospha-Carbenkomplex weiterreagiert. Die intermediär gebildeten Vinylidenkomplexe konnten zwar nicht isoliert, aber NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Signifikante Unterschiede bei der Bildung der Carbenkomplexe **15a-c** und **16a-c** ergaben sich hinsichtlich der Reaktionszeiten und Stabilitäten der jeweiligen Komplexe. Während die Bildung der Komplexe **15a-c**, die den Angriff eines Anilins an den α -Kohlenstoff erfordert, unabhängig vom verwendeten Alkin, 12 Stunden dauerte, war die Reaktion mit *n*-Propylamin als P-N-Ligand zu **16a-c** schon innerhalb von drei Stunden abgeschlossen. Dies ist, abgesehen vom wesentlich geringeren sterischen Anspruch von n-Propylamin, vor allem auf die höhere Basizität von n-Propylamin (pK_B = \sim 3) im Vergleich zu Anilin (pK_B = 9.4) und die daraus resultierende höhere Nucleophilie zurückzuführen. Die Verbindungen **16a-c** sind sowohl im Feststoff als auch in Lösung an Luft stabil, wogegen die Komplexe **15a-c** in Lösung in Gegenwart von Wasserspuren unter Aufbrechen der P-N-Bindung zu Folgeprodukten weiterreagieren (siehe: Reaktion mit H₂O). Bei der Reaktion von **11c** mit terminalen Alkinen wurden lediglich Produktgemische erhalten. Der Grund dafür liegt, bei vergleichbarer Basizität von *t*-Butylamin und *n*-Propylamin, im sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe. Die cyclischen Aza-Phospha-Carbenkomplexe **15a-c** und **16a-c** wurden in Ausbeuten von 54-84% erhalten.

Um den intramolekularen Angriff der Aminogruppe näher zu untersuchen, wurden die Komplexe **11a** und **b** mit 3-Butin-1-ol (4 Äquivalente) in Gegenwart von Silbertriflat (1 Äquivalent) in Methylenchlorid umgesetzt. Diese Untersuchung sollte zeigen, ob der intramolekulare nucleophile Angriff der Hydroxy- oder der Aminogruppe am α-Kohlenstoff des intermediär entstehenden Vinylidenkomplexes favorisiert wird. Die Reaktionslösungen wurden 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich deren Farbe von orange auf gelb änderte. Durch Zugabe von Ether und Petrolether wurden die cyclischen Oxycarbenkomplexe **17a** und **17b** in 70 bzw. 68% Ausbeute als luftstabile hellgelbe Feststoffe erhalten. Der Grund für die alleinige Bildung von **17a** und **17b** ist die erheblich geringere Ringspannung bei Ausbildung eines Fünfringsystems gegenüber einem Vierringsystem.

Trispyrazolylboratkomplexe

Bei der Umsetzung der Trispyrazolylboratkomplexe **12a-c** mit den terminalen Alkinen HC \equiv CR (R = Ph, *p*-Tolyl, Buⁿ) (3 Äquivalente) und 3-Butin-1-ol wurden, abhängig vom Phosphinoaminliganden, unterschiedliche Produkte erhalten (Schema 16).



Alle Reaktionen wurden mit drei Äquivalenten Alkin in Gegenwart von Silbertriflat oder Silberhexafluoroantimonat (1.05 Äquivalente) in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Ausfällen mit Ether und Petrolether. Umsetzung von 12a mit Phenyl- und p-Tolylacetylen lieferte nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden die cyclischen Aza-Phospha-Carbenkomplexe $[RuTp(\kappa^2(C,P)=C(CH_2R')N(R)PPh_2)(\kappa^1(P)-Ph_2PNHR)]^*$ **19a** und **b** in 81 und 56% Ausbeute. Bei der Reaktion von 12a mit 1-Hexin wurde der Vinylidenkomplex 18 isoliert. 18 konnte auch durch Erhitzen in Toluol unter Rückfluss für 24 Stunden nicht in den Aza-Phospha-Carbenkomplex übergeführt werden. Die Umsetzung von 12b mit terminalen Alkinen lieferte nach 4 Stunden die Aza-Phospha-Carbenkomplexe 20a-c in Ausbeuten von 82-91%. Aus der Reaktion von 12c mit den Alkinen wurden ausschließlich die Vinylidenkomplexe 21a-c in guten Ausbeuten erhalten. Wie schon im Falle der Cyclopentadienylkomplexe zeigt auch hier der Komplex mit Diphenyl-n-Propylphosphinoamin (12a) als Ligand die höchste Reaktivität, wie aus der wesentlich kürzeren Reaktionszeit und exklusiver Bildung der cyclischen Carbenkomplexe ersehen werden kann. Die Bildung des Vinylidenkomplexes 18 liegt am erhöhten sterischen Anspruch des Trispyrazolylborat-Liganden und dem stärkeren elektronenschiebenden Effekt der n-Butylgruppe im Vergleich zu Phenyl und p-Tolyl. In gleicher Weise ist die Größe des P-N-tert-Butylliganden der Grund für die Stabilität der Vinylidene 21a-c. Bei allen Verbindungen handelt es sich um orange bis gelbe im Feststoff und in Lösung luftstabile Verbindungen. Bei der Reaktion von **12c** mit 3-Butin-1ol wurde, wie schon im Falle der Cp-Komplexe, selektiv der cyclische Oxocarbenkomplex **22** in einer Ausbeute von 73% erhalten. Bei einem Vergleich der Reaktiväten zeigen sich die Tp-Komplexe **12a-c** durch den höheren sterischen Anspruch und die Starrheit des Trispyrazolylboratliganden erwartungsgemäß reaktionsträger als die Cp-Komplexe.

Charakterisierung

Die bei der Reaktion der Cp- und Tp-Bisphosphinoaminkomplexe **11a-c** und **12a-c** mit terminalen Alkinen erhaltenen Produkte **15a-c**, **16a-c**, **17a,b**, **18**, **19a,b**, **20a-c 21a-c** und **22** wurden mittels ¹H-, ³¹P{¹H}- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Cyclopentadienylkomplexe

Die Amin-Protonen des nicht κ^1 -kooridierten Ph₂PNHPh-Liganden der Komplexe **15a-c** werden im ¹H-NMR-Spektrum zwischen 6.5 und 5.5 ppm mit J_{HP} Kopplungen von 16-17 Hz beobachtet, während die Protonen des Ph₂PNHPr⁰-Liganden in den Verbindungen **16a-c** nicht detektiert werden konnten. Die Signale des Carbenkohlenstoffes der Verbindungen **15** und **16** erscheinen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum als dublettische Dubletts im Bereich von 275.8 - 282.3 ppm, mit J_{CP} Kopplungskonstanten von ¹ J_{CP} = 33 und ² J_{CP} = 13 Hz. Diese Signalaufspaltung kommt durch die Kopplung mit zwei Phosphinen unterschiedlicher chemischer Umgebung zustande. Die ³¹P{¹H}-Spektren zeigen für die beiden nicht äquivalenten Phosphine zwei Dubletts bei etwa 88 und 75 ppm mit vergleichsweise kleinen Kopplungskonstanten von 36 bzw. 37 Hz (vergleiche: Komplex **14**; J_{PP} = 63 Hz). Tabelle 5 fasst die charakteristischen Signale der Verbindungen **15** und **16** zusammen.

Tabelle 5

	¹ H-NMR (δ, ppm), <i>J</i> [Hz]		¹³ C-NMR (δ, ppm), <i>J</i> [Hz]			³¹ P-NMR	³¹ P-NMR (δ, ppm), <i>J</i> [Hz]		
	Ср	NH J _{HP}	,=C	JICP	J2CP	PPh ₂ (1)	PPh ₂ (2)	J _{PP}	
15a	2 4.49	5.53 16.8	276.8	32.2	13.8	83.7	77.2	36	
15b	4.46	6.42 13.1	277,0	32.2	13.8	83.6	77.9	36	
15c	\$4.84	5.46 16.7	283.3	33.0	13.8	81.9	77.6	36	
16a	4.27		276.8	32.2		88.7	74.5		
16b	4.26	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	-275.8	31.4	14.6		74.4	37.2	
16c	4.72		280.5	32.2	14.6	88.4	72.2	37.2	

In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **17a** und **b** wurden die Amin-Wasserstoffe der äquivalenten Phosphinoamine bei 6.42 als pseudo-Triplett mit einer Kopplungskonstante von 76 Hz (**17a**) bzw als Multiplett bei 4.09 ppm (**17b**) detektiert. Die Signale der Carbenkohlenstoffe liegen im ¹³C-Spektrum bei 298.8 bzw 297.8 ppm und sind somit gegenüber den Tp-Oxycarbenkomplexen um etwa 15 ppm ins Hochfeld verschoben. Die J_{CP} Kopplungen von 13.3 und 14.2 Hz liegen im dem für Oxycarbenkomplexe mit Phosphinliganden typischen Bereich (vgl.Kapitel Oxycarbenkomplexe). Die ³¹P{¹H}-Spektren zeigen die für zwei äquivalente Phoshine erwarteten Singuletts bei 80.3 bzw. 87.3 ppm.

Trispyrazolylboratkomplexe

Die ¹H-NMR-Spektren der Vinylidenkomplexe **18** und **21a-c** zeigen die Signale der Vinyliden-Protonen (H_β) im Bereich von 3.67 bis 4.31 ppm. Im Falle von **18** und **21c** sind diese Signale durch die Anwesenheit von zwei Phosphinoaminliganden und die unmittelbare Nachbarschaft der Butylgruppe in Multipletts aufgespalten, während sie bei den Verbindungen durch die Nachbarschaft von zwei Phosphinoaminen **21a** und **b** als Tripletts mit *HP*-Kopplungskontanten von 4 Hz detektiert werden. Die Amin-Protonen werden als pseudo-Tripletts mit Kopplungskonstanten von 7 Hz zwischen 5.29 und 2.67 ppm beobachtet. Die Signale der α-Kohlenstoffe erscheinen im ¹³C{¹H}-Spektrum, ebenfalls als Tripletts mit *CP*-Kopplungskonstanten von 18 Hz, in dem für Vinylidenkomplexe erwarteten Bereich zwischen 368 und 377 ppm. Die Phosphorsignale werden als Singuletts im Bereich 70 ppm beobachtet. Die charakteristischen Signale der Vinylidenkomplexe **18** und **21a-c** sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6

	¹ H-NMR (δ, ppm), J [Hz] ¹³ C-NMR (δ, ppm) ³¹ P-NMR (δ, ppm)					
	H _β	NH	J _{HP} (NH)	Са	C _β	PPh ₂
. 18	4.31	5.29	7.3	2369.8	107.0	67.2
21a	4.25	2.72	7.0	375.0	112.2	67.6
-21b	4.24	2.70	7.0	-377:2	112.0	67.9
21c	3.67	2.67	7.2	368.8	106.1	69.8

Im ¹H-Spektrum der Verbindungen **19a** und **19b** erscheinen die Amino-Protonen des jeweiligen Ph₂PNHPh-Liganden als Dubletts bei 4.27 ppm mit J_{HP} Kopplungskonstanten von 16.1 und 15.9 Hz, während sie in den Spektren von **20a-c** nicht detektiert werden konnten. Die ¹³C{¹H}-Spektren der cyclischen Carbene zeigen die Signale der Carbenkohlenstoffe bei ungefähr 286 ppm als dublettische Dubletts mit Kopplungskonstanten von 20 bzw. 12 Hz. Die Signale der beiden Phosphine wurden bei 80 und 82 ppm detektiert. Die signifikanten Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Tp-Aza-Phospha-Carbenkomplexe **19a,b** und **20a-c** sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7

	¹ Η-NMR [°] (δ, ppm), <i>J</i>	[Hz] ¹³ C-NMR (δ, p)	om), J [Hz] ³¹ P-NN	IR (δ, ppm), <i>J</i> [Hz]
2	MNH JHE	=C J _{1CP}	J _{2CP} . PPh₂(1), PPh ₂ (2) J_{PP}
.19a	4.27 16.1	286.4 20.7	12.3. 84.2	82.2 39.7
19b	4.27 15.9	286.5 20.7	11.5 83.9	82.4 39.7
20a		283.7 23.0	11.5 86.7	78.6 38.5
20b		284.0 22.6	11,1 87.0	78.4 38.5
20c3		286 2 22 2	10.7 */ 5 87 74	78.1, 77, 38.5

Das Carbensignal des Oxycarbenkomplexes **22** erscheint im ¹³C{¹H}-Spektrum, bedingt durch die beiden Phosphinoaminliganden, als Triplett bei 314.3 ppm mit einer J_{CP} -Kopplung von 14 Hz und liegt in dem für andere Oxycarbenkomplexe beobachteten Bereich.

Die für die cyclischen Tp-Aza-Phospha-Carbenkomplexe **19a,b** und **20a-c** erhaltenen Daten zeigen gute Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten der Cp-Carbenkomplexe **15a-c** und **16a-c**.

Die Struktur der Verbindungen **19a** und **20b** wurde zusätzlich durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestätigt. Kristalle wurden durch Abdampfen einer Fluorbenzol-Lösung (**19a**) und Diffusion von Ether in Dichlormethanlösungen (**20b**) erhalten. (Abbildungen 19 und 20).



Abbildung 19

Kristallstruktur von **19a**·2C₆H₅F mit 15% Schwingungsellipsoiden. C₆H₅F und SbF₆ wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-N(2) 2.174(7), Ru-N(4) 2.112(7), Ru-N(6) 2.121(7), Ru-P(1) 2.241(4), Ru-P(2) 2.333(4), Ru-C(28) 2.007(14), C(28)-N(7) 1.334(16), P(1)-N(7) 1.782(12), P(2)-N(8) 1.675(11), P(1)-Ru-P(2) 94.7(2), P(1)-Ru-C(28) 68.7(4), P(2)-Ru-C(28) 98.2(4), C(28)-N(7)-P(1) 100.1(9), C(28)-N(7)-C(22) 127.7(11).



Abbildung 20

Kristallstruktur von **20b** CH_2CI_2 mit 30% Schwingungsellipsoiden. CH_2CI_2 und CF_3SO_3 wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-N(2) 2.166(1), Ru-N(4) 2.144(1), Ru-N(6) 2.168(1), Ru-P(1) 2.323(1), Ru-P(2) 2.253(1), Ru-C(40) 1.993(1), C(40)-N(8) 1.351(2), P(2)-N(8) 1.754(1), P(1)-N(7) 1.670(1), P(1)-Ru-P(2) 99.18(1), P(1)-Ru-C(40) 98.67(3), P(2)-Ru-C(40) 67.46(3), P(1)-N(7)-C(22) 124.7(1), P(2)-N(8)-C(40) 98.6(1), P(2)-N(8)-C(37).

Die Koordinationsgeometrie beider Tp-Komplexe entspricht einem verzerrten Oktaeder. Die Ruthenium-Stickstoffbindungen des Trispyrazolylboratliganden sind annährend gleich lang. Die Ru-C Bindungslängen der Carben-Kohlenstoffe betragen 2.007(14) bzw. 1.993(1) Å und liegen damit in dem für andere Aminocarbenkomplexe detektierten Bereich⁴, wobei die leicht verlängerte Ru-C Bindung in Komplex **19a** auf den höheren sterischen Anspruch des Anilinliganden zurückzuführen ist. Die Ru-P Bindungslängen der endocyclischen Phosphine sind mit 2.241(4) und 2.253(1) Å deutlich kürzer als die Ru-P Bindungslängen der κ^1 -koordinierten Phosphinoaminliganden mit 2.333(4) und 2.323(1) Å. Die spitzen P-Ru-C Winkel mit 68.7(4) bzw. 67.46(3)° der viergliedrigen Carbene sind auf die Ringspannung zurückzuführen. Insgesamt weisen die Komplexe **19a** und **20b** ähnliche Bindungslängen auf.

Reaktion mit H₂O

Während sich die Cyclopentadienyl-Aza-Phospha-Carbenkomplexe **16a**-c und die Trispyrazolylborat-Aza-Phospha-Carbenkomplexe **19a**,**b** und **20a**-c sowohl im Feststoff als auch in Lösung als luft- und feuchtigkeitsstabil erwiesen, zeigten die Aza-Phospha-Carbenkomplexe **15a**-c hohe Empfindlichkeit gegenüber Spuren von Wasser. Um die Reaktion genauer zu untersuchen, wurden die Komplexe **15a** und c mit einem Äquivalent Wasser in Methylenchlorid umgesetzt. Die Reaktionslösungen wurden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Fällen mit Ether wurden die Carbenkomplexe [RuCp(=C(CH₂R)NHPh)(Ph₂PNHPh)(κ^1 -(P)-PPh₂OH)]⁺ (**23a**,**b**) als orangefarbene Feststoffe in moderaten Ausbeuten isoliert. Diese Komplexe beinhalten einen κ^1 (P) koordinierten Phosphinsäureliganden (Schema 17).

Schema 17



Die Verbindungen **23a** und **b** können auch durch direkte Umsetzung von Komplex **11a** mit den entsprechenden Alkinen und Wasser in Gegenwart von Silbertriflat erhalten werden. In der Literatur sind nur wenige Beispiele für Komplexe mit einem einzelnen Phosphinsäureliganden, wie $W(CO)_4(PPh_2OH)(PPh_2CH_2COR)$ (R = Ph, *p*-C₆H₄Me),¹⁰⁶ PtCl₂(PPh₂OH),¹⁰⁷ [RuCp(PPh₂OH)₂(PHPh₂)]⁺,¹⁰⁸ bekannt.

Die Bildung der Komplexe **23a**, b verläuft über nucleophilen Angriff von Wasser am Phosphoratom des Aza-Phospha-Carbenringes unter gleichzeitiger Spaltung der P-N Bindung.

¹⁰⁶ Al-Jibori, S.; Hall, M.; Hutton, A.T.; Shaw, B. L. J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1984**, 863.

¹⁰⁷ Berry, D. E.; Beveridge, K. A.; Bushnell, G. W.; Dixon, K. R. Can. J. Chem., **1985**, 63, 863.

¹⁰⁸ Torres-Lubian, R.; Rosales-Hoz, M. J.; Arif, A. M.; Ernst, R. D.; Paz-Sandoval, M. A. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 585, 68.

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **23a,b** zeigen das Proton des $\kappa^{1}(P)$ koordinierten Phosphinsäureliganden als breites Singulett bei 11.68 und 10.75 ppm. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum findet man das Signal des Carbenkohlenstoffes bei 254.3 und 258.7 ppm mit CP-Kopplungskonstanten von 16 und 15 Hz. Obwohl der Komplex zwei nicht äquivalente Phosphinliganden enthält, ist das Signal in ein Triplett aufgespalten. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen das für zwei nicht äquivalente Phosphine charakteristische AX-Muster mit zwei Dubletts bei 140 und 80 ppm mit Phosphorkopplungen von 47 Hz. Das tieffeldverschobene Signal bei 140 ppm wird dem Phosphinsäureliganden zugeordnet.

Der Versuch, **23b** zur Kristallisation zu bringen, schlug fehl. Durch Diffusion von Ether in eine Dichlormethanlösung wurden Kristalle von **24** erhalten. Dieser Komplex wurde mittels Röntgenstrukturanalyse als [RuCp(=C(CH₂Buⁿ)NHPh)(κ^2 (P,P)PPh₂OPPh₂)] identifiziert. (Abbildung 21). Die Bildung von 24 umfasst nucleophilen Angriff des Phosphinsäureliganden am Phosphinoamin unter konzertierter Abspaltung von Anilin.



Abbildung 21

Festkörperstruktur von **24** mit 20% Schwingungsellipsoiden. $CF_3SO_3^-$ wurde der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru- $C(1-5)_{av}$ 2.234(2), Ru-P(1) 2.2508(5), Ru-P(2) 2.2439(5), Ru-C(36) 2.037(2), P(1)-O 1.673(1), P(2)-O 1.675(1), C(36)-N 1.313(2), C(36)-C(37) 1.506(4), P(1)-Ru-(P(2) 67.91(2), P(1)-Ru-C(36) 99.1(1), P(2)-Ru-C(36) 90.8(1), P(1)-O-P(2) 97.2(1); N···O 2.821(5).

Der symmetrische $\kappa^2(P,P)$ koordinierte Ph₂POPPh₂-Ligand wird im ³¹P{¹H}-Spektrum als Singulett bei 137.7 ppm detektiert. Die Festkörperstruktur von **24** wird als Klavierstuhlgeometrie bezeichnet, wobei die beiden Phosphoratome des Ph₂POPPh₂-Liganden sowie das Kohlenstoffatom des Aminocarbens die Positionen der Stuhlbeine einnehmen. Die Ru-C(36) Carben-Bindung ist mit einer Länge von 2.037(2) Å mit anderen heteroatomstabilisierten Carbenkomplexen vergleichbar.¹⁰⁹ Der von den beiden Phosphinen und Ruthenium eingeschlossene Winkel beträgt 67.91(2)°; die Länge der P(1)-P(2) Bindung ist 2.51 Å, charakteristisch für einen chelatisierenden Bindungsmodus, während die P-P Bindung im Falle einer Brückenbindung um 0.5 Å länger ist.¹¹⁰ Wie an der unvermuteten Bildung von **24** ersehen werden kann, sind die Phosphinsäurekomplexe **23** sehr reaktiv. **23a** kann durch Chromatographie über neutrales Aluminiumoxid deprotoniert werden. Dabei wird der neutrale Komplex RuCp(=C(CH₂Ph)NHPh)(Ph₂PNHPh)($\kappa^{7}(P)$ -O=PPh₂) (**25a**) als gelber Feststoff erhalten. Der analoge Komplex **25b** wurde durch direkte Reaktion von **15b** mit Wasser und anschließender Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid

¹⁰⁹ Standfest-Hauser, C. M.; Mereiter, K.; Kirchner, K. Inorg. Chem. 2003, 10, 1883.

¹¹⁰ a) Wang, E. H.; Prasad, L.; Gabe, E. J.; Bradley, F. C. *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 236, 321. b) Burrows, A. D.; Mahon, M. F.; Palmer, M. T.; Varrone, M. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1695.

erhalten. Durch Abstraktion des Protons wird der neutrale Phosphinsäureligand in den anionischen Phosphinitliganden [Ph₂PO]⁻ umgewandelt. Die Protonen- und ¹³C-Spektren der Verbindungen **25a** und **b** sind einander sehr ähnlich, während die ³¹P{¹H}-Spektren für den Phosphinit und den Phosphinoaminliganden zwei Dubletts bei 111 und 79 ppm mit PP-Kopplungskonstanten von 48 Hz zeigen. Die Bildung der Phosphinitkomplexe **25a**,**b** ist reversibel. Addition einer Säure (1 Äquivalent), z.B. Trifluoressigsäure, führt zu einer sofortigen Rückreaktion zu den Phosphinsäurekomplexen **23**. Komplex **25a** wurde zusätzlich mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. (Abbildung 22). Geeignete Kristalle wurden durch Diffusion von Diethylether in eine Methylenchloridlösung von **25a** erhalten.



Abbildung 22

Kristallstruktur von **25a** mit 20% Schwingungsellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(1-5)_{av} 2.237(9), Ru-P(1) 2.228(5), Ru-P(2) 2.282(5), Ru-C(42) 1.984(12), P(1)-N(1) 1.678(10), P(2)-O 1.534(7), C(42)-N(2) 1.352(14), C(42)-C(43) 1.509(15), P(1)-Ru-P(2) 94.5(1), P(1)-Ru-C(42) 87.3(4), P(2)-Ru-C(42) 90.0(4), P(1)-N(1)-C(18) 132.2 (8); N(1)-H(1)···O 2.843(13), N(2)-H(2)···O 2.662(13).

Komplex 25a weist wie 24 Klavierstuhlgeometrie auf. Die Ru-C(Cp), Ru-P und Ru-Carben Bindungslängen stehen im Einklang mit jenen der anderen RuCp-Komplexen dieser Arbeit. Die Ru-P Bindung zum Phosphinoaminliganden ist mit einer Länge von 2.228(5) Å etwas kürzer als die Bindung zum Phosphinitliganden mit 2.282(5) Å. Durch die hohe Basizität des Sauerstoffatoms des Phosphinits weist 25a außerdem ungewöhnlich kurze Wasserstoffbrückenbindungen N(H)...O von 2.843(13) und 2.662(13) Å auf. Diese kurzen Bindungen wurden auch bei anderen Phosphinitbeobachtet.111 Aufgrund Komplexen dieser Daten sowie der Umkehrbarkeit der Deprotonierungsreaktion, wird das Phosphinit-Anion besser durch die P(+III)-Resonanzstruktur IIa (P+III) beschrieben, als durch IIb, wo die Oxidationszahl des Phosphors formal +V wäre (Schema 18).

Schema 18



¹¹¹ Irvine, D. J.; Cole-Hamilton, D. J.; Barnes, J. C.; Howie, R. A. Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun., **1994**, 50, 1222.

2.2.5. Reaktion mit Propargylalkoholen

Rutheniumkomplexe, die entweder durch einen labilen Liganden (z.B. DMF, PR₃), oder durch Halogenid-Abstraktion eine freie Koordinationsstelle zur Verfügung stellen können, reagieren mit dem substituierten Propargylalkohol HC=CCOHPh2, abhängig von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Koliganden zu Hydroxyvinyliden-, oder unter spontaner Abspaltung von Wasser, zu Allenylidenkomplexen. Vor allem bei kationischen Allenylidenkomplexen stellt die Addition von Nucleophilen an das elektrophile a-Kohlenstoffatom unter Ausbildung von Fischer-Carbenkomplexen einen charakteristischen Reaktionsweg dar 44.45.46 Da bei der Reaktion mit terminalen Alkinen durch intramolekularen Angriff einer Aminogruppe der Cp- und Tp-Bisphosphinoaminkomplexe am α-Kohlenstoff der intermediär gebildeten Vinylidenkomplexe viergliedrige Aza-Phospha-Carbenkomplexe erhalten wurden, sollten die Cpund Tp-Komplexe 11a-c und 12a-c nun ebenfalls auf ihre Reaktivität gegenüber dem Propargylalkohol HC=COHPh2 untersucht werden.

Synthese

Die Bis-Phosphinoaminkomplexe 11a-c und 12a-c wurden mit drei Äquivalenten 1,1-Diphenylpropin-1-ol in Gegenwart von Silbertriflat (1 Äquivalent) in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Wie erwartet hängt das Reaktionsprodukt stark von den Eigenschaften der Aminogruppe der Phosphinoaminliganden ab. So wurden bei der Reaktion von 11a und c mit HC=CCOHPh2 nach einer Reaktionszeit von drei Stunden die Allenylidenkomplexe 26a und 26b in Ausbeuten von 82 und 77% isoliert, während die Reaktion mit dem unsubstituierten Propargylalkohol HC=CCH₂OH zu nicht identifizierbaren Produktmischungen führte. Es handelt sich um dunkelrote, luftstabile Feststoffe. Die Reaktion von 11b mit dem substituierten Propargylalkohol lieferte nach einer Stunde den Vinyl-Aza-Phospha-Carbenkomplex $[\operatorname{RuCp}(\kappa^2(C,P)=C(CH=CPh_2)N(Pr^1)PPh_2)(\kappa^1(P)-PPh_2NHPr^1)]^*$ (27) in einer Ausbeute von 63%. Bei dieser Reaktion wurde zuerst eine Farbänderung der Reaktionslösung von orange zu dunkelrot und dann zu dunkelbraun beobachtet. Die Allenylidenkomplexe 26a,b konnten auch bei höheren Reaktionstemperaturen nicht in die cyclischen Carbenkomplexe übergeführt werden. Die direkte Bildung von 27 beruht auf der höheren Basizität und dem geringeren sterischen Anspruch von n-Propylamin im Vergleich zu Anilin. Tert-Butylamin wird, bei mit n-Propylamin vergleichbarer Basizität, durch seine Größe am nucleophilen Angriff gehindert. Außerdem ist das α-Kohlenstoffatom des Allenylidens durch die Ladungsverteilung über die kumulierten Doppelbindungen weniger stark positiv polarisiert als der α-Kohlenstoff des Vinylidens. Schema 19 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen und die erhaltenen Produkte.



Bei der Reaktion der Trispyrazolylboratkomplexe **12a**-c mit 1,1-Diphenylpropin-1-ol wurden nach acht Stunden Rühren bei Raumtemperatur die Allenylidenkomplexe **28a**-c in guten Ausbeuten von 69-83% isoliert. Ebenso wie die im Laufe dieser Arbeit synthetisierten neutralen Allenylidenkomplexe, sind die Verbindungen **28a**-c dunkelviolette luftstabile Feststoffe. **28b** konnte durch Erhitzen in Methylenchlorid für acht Stunden in den Vinyl-Aza-Phospha-Carbenkomplex **29** übergeführt werden. **29** wurde als dunkelroter luftstabiler Feststoff in 81% Ausbeute isoliert (Schema 20).

Schema 20



Die Allenylidenkomplexe **28a** und **c** konnten auch durch Erhöhung der Reaktionstemperaturen und verlängerte Reaktionszeiten nicht in die cyclischen Carbenkomplexe umgewandelt werden. Diese Ergebnisse zeigen zum einen die Reaktionsträgheit von Trispyrazolylboratkomplexen im Vergleich zu Cyclopentadienylkomplexen und zum anderen einmal mehr die hohe Nucleophilie der *n*-Propylaminofunktionalität gegenüber Anilin und *tert*-Butylamin.

Charakterisierung

Alle bei der Reaktion mit HC=CCOHPh₂ erhaltenen Produkte wurden mittels ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Allenylidenkomplexe **26a**,**b** zeigen die charakteristischen Verschiebungen der α -, β - und γ - Kohlenstoffe des

Allenylidenliganden bei 291.9, 290.0 (C_{α}), 201.5, 205.8 (C_{β}), und 161.2 bzw. 158.9 (C_{γ}) ppm. Die Signale der Phosphinoamine werden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum als Singuletts bei 74.1 und 73.8 ppm detektiert. Die Struktur von **26a** wurde zusätzlich mittels Röntgenbeugung an Einkristallen bestätigt (Abbildung 23).



Abbildung 23

Festkörperstruktur von **26a** CH_2Cl_2 mit 20% Schwingungsellipsoiden. CH_2Cl_2 und $CF_3SO_3^-$ wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru-C(1-5)av 2.250(4), Ru-P(1) 2.294(2), Ru-P(2) 2.297(2), Ru-C(42) 1.889(6), C(42-C(43) 1.270(8), C(43)-C(44) 1.356(8), P(1)-N(1) 1.680(5), P(2)-N(2) 1.662(5), P(1)-Ru-P(2) 97.92(6), P(1)-Ru-C(42) 89.3(2), P(2)-Ru-C(42) 88.6(2), Ru-C(42)-C(43) 175.5(5), C(42)-C(43)-C(44) 172.9(7) P(1)-N(1)-C(18) 131.3(4), P(2)-N(2)-C(36) 131.0(4), N(1)-H(1)···C(31)-H(31) 3.464(7), N(2)-H(2)···O(1) 3.455(8).

Komplex **26a** weist die für Cp-Komplexe typische Klavierstuhlgeometrie auf, wobei die beiden Phosphinoaminliganden und die Allenylidengruppe die Positionen der Stuhlbeine einnehmen. Die mit einem von Ruthenium, C_{α} und C_{β} eingeschlossenen Bindungswinkel von 175.5(5)° annährend lineare Kummulenkette zeigt mit Ru- C_{α} , C_{α} - C_{β} und C_{β} - C_{γ} Bindungslängen von 1.889(6), 1.270(8) und 1.356(8) Å das für Allenylidenkomplexe charakteristische lang-kurz-lang Muster, das durch den Beitrag der mesomeren Alkinyl-Grenzstruktur zustande kommt. Ähnliche Bindungslängen wurden auch für die neutralen Tp-Allenylidenkomplexe beobachtet (siehe Allenylidene).

Das dem Proton der Vinylseitenkette zugeordnete Signal des Vinyl-Carbenkomplexes **27** erscheint im ¹H-NMR-Spektrum als breites Singulett bei 5.08 ppm. Das Signal des Carben-Kohlenstoffes wurde im ¹³C{¹H}-Spektrum als dublettisches Dublett mit *CP*-Kopplungskonstanten von 31 und 15 Hz bei 275.2 ppm detektiert. Die Kohlenstoffe der Vinylseitenkette finden sich bei 148.0 (C_y) und bei 92.7 ppm (C_β). Die Signale der Phosphine erscheinen als Dubletts bei 88.6 und 75.1 ppm mit Phosphorkopplungen von jeweils 36 Hz.

Die C_{α} , C_{β} und C_{γ} Signale der Trispyrazolylborat-Allenylidenkomplexe **28a**-c wurden im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum im für die jeweiligen Kohlenstoffe charakteristischen Bereich von 315, 205 und 160 ppm detektiert, wobei das α -Kohlenstoffsignal in ein Triplett mit einer *CP*-Kopplungskonstante von 20 Hz aufspaltet. Die Phosphinsignale sind Singuletts bei 75 ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum des Tp-Vinyl-Carbenkomplexes **29** zeigt die Protonenresonanz der Vinylseitenkette als Dublett bei 5.07 ppm mit einer *HP*-Kopplungskonstante von 7.3 Hz im selben Bereich wie das Vinylproton von **27**. Das Signal des Carbenkohlenstoffes wurde als dublettisches Dublett bei 274.8 ppm mit Kopplungskonstanten von 22.2 (¹J_{CP})und 13.0 Hz (²J_{CP}) beobachtet. Die Vinyl-Kohlenstoffe wurden bei 152.5 (C_{γ}) und 94.1 ppm (C_{β}) detektiert. Die Dubletts der beiden Phosphine werden bei 83.4 bzw. 80.2 ppm mit Kopplungskonstanten von 40 Hz beobachtet. Der Struktur des Tp-Vinyl-Carbenkomplexes **29** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Geeignete Kristalle wurden durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethanlösung von **29** erhalten (Abbildung 24).



Abbildung 24

Kristallstruktur von **29** mit 30% Schwingungsellipsoiden. $CF_3SO_3^-$ wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [A] und –winkel[*]: Ru-N(2) 2.163(1), Ru-N(4) 2.129(1), Ru-N(6) 2.154(1), Ru-P(1) 2.3354(3), Ru-P(2) 2.2595(3), Ru-C(40) 2.012(1), C(40)-C(41) 1.4686(14), C(41)-C(42) 1.3535(15), C(40)-N(8) 1.363(1), P(2)-N(8) 1.766(1), P(1)-N(7) 1.667(1), P(1)-Ru-P(2) 99.49(1), P(1)-Ru-C(40) 67.32(3), P(1)-N(7)-C(22) 124.4(1), P(2)-N(8)-C(40) 98.4(1), P(2)-N(8)-C(37) 131.0(1).

Die Komplexgeometrie von **29** entspricht einem verzerrten Oktaeder. Wie auch bei den cyclischen Carbenkomplexen **19a** und **20b** sind die Ru-N Bindungen des Tp-Liganden beinahe gleich lang. Die C(41)-C(42) Bindung weist mit einer Länge von 1.3535(15) Å eindeutig Doppelbindungscharakter auf. Insgesamt sind die Bindungslängen und –winkel von **29** vergleichbar mit den Bindungslängen und –winkeln der Carbenkomplexe **19a** und **20b**.

2.2.6. Zusammenfassung

Phosphinoaminliganden neutrale Rutheniumkomplexe des Typs Neue mit zwei $RuCp(Ph_2PNHR)_2CI$ und $RuTp(Ph_2PNHR)_2CI$ (R = Ph, Pr', Bu') wurden in guten Ausbeuten synthetisiert. Chlorid-Abstraktion mit Silbersalzen in Abwesenheit eines potentiellen Reaktionspartners lieferte im Falle von Silbertriflat den neutralen analogen Triflatkomplex und im Falle von Silberhexafluoroantimonat unter CH-Aktivierung, Phosphinmigration und Aufbrechen einer P-N Bindung den kationischen Komplex $[RuCp(\kappa^2(P,P)Ph_2PNHC_6H_4PPh_2)(NH_2Ph)]^{\dagger}$ mit einem $\kappa^2(P,P)$ koordinierten $PPh_2NHC_6H_4PPh_2$ Liganden. Bei der Umsetzung der Cyclopentadienyl-Bis-Phosphinoaminkomplexe mit terminalen Alkinen in Gegenwart von Silbersalzen wurden durch intramolekularen Angriff der Aminogruppe am *a*-Vinyliden-Aza-Phospha-Carbenkomplexe Kohlenstoffatom die cyclischen des Typs $[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}R')N(R)PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHR)]^{\dagger}$ (R= Ph, Prⁿ) erhalten. Dabei zeigten sich Unterschiede in den Reaktivitäten, abhängig von der jeweiligen Basizität der Aminogruppe des Phosphinoaminliganden. Die höhere Basizität bzw. Nucleophilie der n-Propylaminogruppe sowie deren geringe Größe im Vergleich zu Anilin wurde durch wesentlich kürzere Reaktionszeiten bei der Bildung der Aza-Phospha-Carbene bestätigt. Mit tert-Butylaminophosphin konnten bei der Reaktion mit terminalen Alkinen lediglich Produktgemische erhalten werden. Die Bildung der cyclischen Oxycarbenkomplexe $[RuCp(PPh_2NHR)_2(=C_4H_6O)]+$ (R = Ph, Prⁿ) zeigt, dass der intramolekulare Angriff der Hydroxygruppe, unabhängig von der Nucleophilie der anwesenden Aminogruppe schneller verläuft als der Angriff der Aminogruppe. Der Grund ist die Begünstigung der Bildung eines Fünfringes gegenüber der Ausbildung eines verspannten Vierrings. Die Tp-Bisphospinoaminkomplexe erwiesen sich als reaktionsträger als die analogen Cp-Systeme. Bei der Reaktion mit terminalen Alkinen wurden Vinylidenkomplexe und ebenfalls die analogen Tp-Aza-Phospha-Carbenkomplexe erhalten. Während sich die übrigen cyclischen Carbenkomplexe gegen stöchiometrische Mengen von Wasser stabil erwiesen, reagieren die Cp-Komplexe mit Anilin als $[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}R')N(Ph)PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPh)]^{\dagger}$ Aminogruppe mit Wasser zu Carbenkomplexen mit Diphenylphosphinsäure und durch Deprotonierung zu Komplexen mit Phosphinitliganden. Die Reaktion der Cp-Bisphosphinoaminkomplexe mit 1,1-Diphenylpropin-1-ol von des lieferte, abhängig der Aminogruppe, Allenylidenkomplexe Typs $[RuCp(PPh_2NHR)_2(=C=C=CPh_2)]^*$ (R = Ph, Bu^t) und durch intramolekularen Angriff der Aminofunktionalität am α-Kohlenstoffatom Allenylidens den Vinyl-Aza-Phosphades Carbenkomplex $[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH=CPh_{2})N(Pr^{0})PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPr^{0})]^{*}$. Die Reaktion der Tp-Bisphosphinoaminkomplexe mit 1,1-Diphenylpropin-1-ol bei Raumtemperatur ergab in allen Fällen den Allenylidenkomplex. Der Allenylidenkomplex [RuTp(PPh₂NHPr^{//})₂(=C=C=CPh₂)]⁺ konnte Vinyl-Aza-Phospha-Carbenkomplex durch Erhitzen der Reaktionslösung in den $[\operatorname{RuTp}(\kappa^{2}(C,P)=C(CH=CPh_{2})N(Pr')PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPr')]^{\dagger}$ übergeführt werden.

Experimenteller Teil

1. Abkürzungen

Acetonitril
tert-Butyl
n-Butyl
Dichlormethan
Chloroform
Tertachlorkohlenstoff
1,5-Cyclooctadienyl
Cyclopentadienyl
Pentamethylcyclopentadienyl
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
Disstorsionless Enhanchement by Polarisation Transfer
DichteFunktionalTheorie
Dimethylformamid
Ethanol
Diethylether
Ethyl
Ferrocenyl
Heteronuclear Single-Quantum Correlation
Molekulargewicht
Methanol
Petrolether
Phenyl
iso-Propyl
n-Propyl
Pyridinyl
Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat
Tetrhydrofuran
Hydrotrispyrazolyl

2. Allgemeines

Alle Experimente wurden unter Inertgas (Argon) mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Verwendete Reagentien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet.¹¹² Deuterierte Lösungsmittel wurden bei Eurisotp gekauft, entgast und über 4Å Molekularsieben aufbewahrt. [RuTp(COD)CI],¹⁶ [RuCp(CH₃CN)₃]PF₆,¹¹³ [RuCp(PPh₃)₂CI],¹¹⁴ [RuCp(COD)Br],¹¹⁵ sowie die Liganden PPh₂Prⁱ,¹¹⁶

¹¹² Perrin, D.D.; Armarego, W. L. F. Purifcation of Laboratory Chemicals, 3rd ed., Pergamon, New York, 1988.

¹¹³ Gill, T.P.; Mann, K. R. Organometallics, **1982**, *1*, 485.

¹¹⁴ Bruce, M. I.; Hameister, C.; Swincer, A. G.; Wallis, R. C. Inorg. Synthesis, **1990**, 28, 270.

¹¹⁵ Albers, M. O.; Singleton, E. Organometallics, **1986**, *5*, 2199-2205.

¹¹⁶ McEwen, W. E.; Janes, A. B.; Knapczyk, J. W.; Kyllingstad, V. L.; Shiau, W.; Smith, J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 7304-7311.

PPh₂NHPh, PPh₂NHBu^t, PPh₂NHPrⁿ, PPh₂NEt₂ und PPh₂NC₅H₁₀¹¹⁷ wurden nach literaturbekannten Arbeitsvorschriften synthetisiert. ¹H, ¹³C{¹H} und ³¹P{¹H} NMr Spektren wurden an einem Bruker AVANCE-250 NMR-Spektrometer aufgenommen und wurden gegen SiMe₄ bzw. H₃PO₄ (85 %) referenziert. Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Wien erstellt. IR-Spektren wurden an einem Bruker Vector 22 IR-Spektrometer aufgenommen. Cyclische Voltammogramme wurden an einem Copenhagen VoltaLab PGZ 301 Potentiostat Radiometer aufgenommen. Es wurde eine 2-Abteile-3-Elektroden Zelle verwendet mit einer 0.0314 cm² Platin Arbeitselektrode, einer Ag/AgCI Referenzelektrode und einer Platin Hilfselektrode. Die Potentiale wurden in 0.1 M TBAF/AN Lösungen (c_{Komplex} = 2mmol/20 mL) gegen Ferrocen als internen Standard gemessen (scan rate: 100 mV/s).

3. Einkristallsturkturanalysen

Kristallographische Daten und experimentelle Details sind im Anhang gelistet. Alle röntgenographischen Daten wurden auf einem Bruker Smart CCD Flächendetektor-Diffraktometer (Mo-Kα Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073$ Å, 0.3° ω-Scan Frames im Ausmaß von Halb-oder Vollkugeln des reziproken Raumes Bruker Kryoflex N₂ Kühlanlage. Korrekturen für Absorbtion und $\lambda/2$ -Effekt wurden mir dem Programm SADABS¹¹⁸ vorgenommen. Die Kristallstrukturen wurden überwiegend mit direkten Methoden und gelegentlich mit der Patteeson Methode unter Verwendung des Programms SHELXS97¹¹⁹ gelöst. Strukturverfeinerungen erfolgten auf Basis von F²-Werten mit dem Programm SHELXL97.¹²⁰ Nicht-Wassetstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden in kritischen Fällen unrestringiert verfeinert. In allen Fällen wurden sie in idealisierte Postionen gesetzt und reitend verfeinert.

4. DFT-Rechnungen

Alle DFT Berechnungen wurden unter Verwendung des Gaussian 03 Software-Pakets auf einer Silicon Graphics Origin 2000 der TU Wien durchgeführt.¹²¹ Die Geometrien und Energien der modellierten Grund- und Übergangszustände wurden mit dem DFT B3LYP-Funktional¹²² optimiert. Zur Beschreibung der Elektronen Der Rutheniumatome wurde der Stuttgart/Dresden (SDD)

¹¹⁷ Cross, R. J.; Green, T.H.; Keat, R.J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 1424.

¹¹⁸ Sheldrick, G. M. SADABS: Program for Absorbtion Correction, University of Göttingen, Germany, **1996**.

¹¹⁹ Sheldrick, G. M. SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Struktures, University of Göttingen, Germany, **1997**.

¹²⁰ Sheldrick, G. M. SHELXL97: Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.

¹²¹ Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Mongomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortitz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

¹²² a) Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648. Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Chem. Phys. Lett., **1989**, 157, 200. b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, G. Phys. Rev. B, **1988**, *37*, 785.

Basissatz verwendet.¹²³ Für alle anderen Atome wurde der 6-31** Basisatz verwendet.¹²⁴ Zur Charakterisierung der Strukturen wurden Frequenzanalysen durchgeführt, die im Fall von Transition States eine imaginäre Frequenz enthalten und keine bei den Minima. Bei jedem Übergangszustand wurde überprüft, ob es sich um ein lokales Maximum handelt, Minima und Maxima wurden in Reaktionsenergieprofilen dargestellt. Alle Geometrien wurden ohne Randbedingungen optimiert (C₁-Symmetrie) und die Energien wurden nullpunktskorrigiert. Beim Vergleich der relativen Energien wurde die Gesamtzahl der beteiligten Moleküle berücksichtigt.

¹²³ a) Haeusermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.*, **1993**, *78*, 1211. b) Kuechle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 7535. c) Leininger, T., Nicklass, A.; Stoll, H.; Dolg, M.; Schwerdtfeger, P. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 1052.

 ¹²⁴ a) McClean, A. D.; Chandler, G. S. J. Chem. Phys., **1980**, 72, 5639. b) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. J. Chem. Phys., **1980**, 72, 650. c) Wachters, A. H. J. Chem. Phys., **1970**, 52, 1033. d) Hay, P. J. J. Chem. Phys., **1077**, 66, 4377. e) Raghavachari, K.; Trucks, G. W. J. Chem. Phys., **1989**, 91, 1062. f) Binning, R. C.; Curtiss, L. A. J. Comput. Chem., **1995**, *103*, 6104. g) McGrath, M. P.; Radom, L. J. Chem. Phys., **1991**, 94, 511.

5. Synthese der Komplexe

5.1. Phosphinkomplexe

5.1.1. Vinylidenkomplexe

RuTp(PPh₂Prⁱ)(=C=CHPh)Cl (2a)



Eine Suspension von 1 (200 mg, 0.44 mmol) und PPh₂Prⁱ (100.4 mg, 0.44 mmol) in dmf (4 mL) wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbleibende Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst, HC=CPh (145 μ L, 1.32 mmol) zugegeben und die Lösung 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt und das Produkt durch Zugabe von Et₂O und Petrolether gefällt. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 223 mg (74%); C₃₂H₃₃BCIN₆PRu (MG: 681.98 g/mol): C, 56.53; H, 4.89; N, 12.36.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 7.88 (m, 2H, Ph), 7.79 (d, J_{HH} = 2.5 Hz, 1H, Tp), 7.65 (d, J_{HH} = 2.5 Hz, 1H, Tp) 7.51 (m, 2H, Tp), 7.43 (m, 1H, Ph), 7.33-7.03 (m, 13H, Ph), 6.55 (d, 1H, Tp), 6.10 (dd, J_{1HH} = J_{2HH} = 2.7 Hz, 1H, Tp), 5.88 (dd, J_{1HH} = J_{2HH} = 2.5 Hz, 1H, Tp), 5.82 (dd, J_{1HH} = J_{2HH} = 2.2 Hz, 1H, Tp), 5.19 (d, ${}^{4}J_{HP}$ = 3.5 Hz, 1H, Ru=C=CHPh), 3.52 (m, 1H, CH), 1.65 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 16.9 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.04 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 13.7 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 7 Hz, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 366.0 (d, ²*J_{CP}* = 19 Hz, Ru=*C*=CHPh), 144.7 (Tp), 143.4 (d, *J_{CP}* = 1.5 Hz, Tp), 142.9 (Tp), 136.7 (Tp), 134.3 (d, *J_{CP}* = 3.2 Hz, Tp), 134.2 (d, ²*J_{CP}* = 8.0 Hz, Ph^{2.6}), 133.9 (Tp), 133.3 (d, ²*J_{CP}* = 7.2 Hz, Ph^{2.6}), 131.4 (d, ¹*J_{CP}* = 37.8 Hz, Ph^{1.1'}), 130.9 (d, *J_{CP}* = 2.3 Hz, Ph), 130.3 (d, ⁴*J_{CP}* = 2.4 Hz, Ph⁴), 129.7 (d, ⁴*J_{CP}* = 2.4 Hz, Ph^{4'}), 128.9 (Ph), 128.3 (d, ³*J_{CP}* = 8.8 Hz, Ph^{3.5}), 128.1 (d, ³*J_{CP}* = 8.8 Hz, Ph^{3.5'}), 126.2 (Ph), 125.2 (Ph), 112.9 (d, ³*J_{CP}* = 1.6 Hz, Ru=C=*C*HPh), 106.1 (d, *J_{CP}* = 3.2 Hz, Tp), 106.0 (Tp), 105.4 (Tp), 23.8 (d, *J_{CP}* = 28.9 Hz, CH), 19.2 (d, *J_{CP}* = 1.6 Hz, CH₃), 18.8 (d, *J_{CP}* = 4.8 Hz, CH₃).

³¹P NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 42.3.

RuTp(PPh₂Prⁱ)(=C=CHC₆H₄OMe)CI (2b)



Dieser Komplex wurde analog zu **2a** mit **1** (150 mg, 0.33 mmol), PPh₂Prⁱ (75.3 mg, 0.33 mmol) und 1-Ethinyl-4-methoxybenzol (0.66 mmol, 87.2 mg) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 186 mg (81%); C₃₃H₃₅BCIN₆PORu (MG: 694.0 g/mol): C, 57.11; H, 5.08; N, 12.11.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 7.91-7.77 (m, 2H, Tp), 7.73 (d, J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, Tp), 7.61 (d, J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, Tp) 7.55-6.75 (m, 15H, Ph, Tp), 6.48 (d, J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, Tp), 6.10 (d, J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, Tp), 5.83 (dd, J_{1HH} = J_{2HH} = 2.1 Hz, 1H, Tp), 5.78 (dd, J_{1HH} = J_{2HH} = 2.0 Hz, 1H, Tp), 5.14 (d, ⁴ J_{HP} = 3.8 Hz, 1H, Ru=C=CHPh), 3.79 (3H, -OMe), 3.61-3.35 (m, 1H, CH), 1.61 (dd, ³ J_{HP} = 16.8 Hz, ³ J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.0 (dd, ³ J_{HP} = 13.4 Hz, ³ J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 368.6 (d, ² J_{CP} = 19.2 Hz, Ru=C=CHPh), 157.3 (C₆H₄OMe, C¹), 144.5 (Tp), 143.1 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, Tp), 142.7 (Tp), 136.5 (Tp), 134.1 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Tp), 133.9 (d, ² J_{CP} = 8.4 Hz, Ph^{2.6}), 133.7 (Tp), 133.0 (d, ² J_{CP} = 7.7 Hz, Ph^{2.6}), 131.3 (d, ¹ J_{CP} = 37.6 Hz, Ph¹), 130.5 (d, ¹ J_{CP} = 38.3 Hz, Ph¹), 130.1 (d, ⁴ J_{CP} = 2.3 Hz, Ph⁴), 129.4 (d, ⁴ J_{CP} = 2.3 Hz, Ph⁴), 128.1 (d, ³ J_{CP} = 9.2 Hz, Ph^{3.5}), 127.8 (d, ³ J_{CP} = 8.4 Hz, Ph^{3.5}), 127.1 (C₆H₄OMe, C^{3.5}), 121.6 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Ph⁴), 128.1 Hz, C₆H₄OMe, C⁴), 114.3 (C₆H₄OMe, C^{2.6}), 112.0 (d, ³ J_{CP} = 1.5 Hz, Ru=C=CHPh), 105.8 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Tp), 105.7 (Tp), 105.2 (Tp), 55.3 (OMe), 23.5 (d, ¹ J_{CP} = 28.4 Hz, CH), 18.9 (d, ² J_{CP} = 2.3 Hz, CH₃), 18.5 (d, ² J_{CP} = 4.6 Hz,CH₃).

³¹P NMR (δ, CDCl₃ 20°C): 41.6.

$RuTp(PPh_2Pr^i)(=C=CHC_4H_3S)CI(2c)$



Dieser Komplex wurde analog zu **2a** mit **1** (200 mg, 0.44 mmol), PPh₂Prⁱ (117.3 mg, 0.44 mmol) und 2-Ethinylthiophen (0.66 mmol, 76.8 μ L) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 249 mg (71%); C₃₀H₃₁BCIN₆PRuS (MG: 685.98 g/mol): C, 52.53; H, 4.55; N, 12.25. ¹H NMR (δ , CDCI₃, 20°C): 7.85 (m, 3H), 7.65 (d, J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, Tp), 7.51-6.93 (m, 13H. Ph), 6.77 (d, J_{HH} = 3.0 Hz, 1H, Tp), 6.59 (d, J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, Tp), 6.12 (dd, J_{1HH} = 2.0 Hz, J_{2HH} = 2.8 Hz, 1H, Tp), 5.87 (dd, J_{1HH} = J_{2HH} = 2.4 Hz, 1H, Tp), 5.81 (dd, J_{1HH} = J_{2HH} = 2.2 Hz, 1H, Tp), 5.53 (d, ${}^{4}J_{HP}$ = 3.9 Hz, 1H, Ru=C=CHPh), 3.50 (m, 1H, CH), 1.64 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 16.4 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.03 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 13.4 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 7 Hz, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 365.3 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 19.9 Hz, Ru=C=CHC₄H₃S), 144.8 (Tp), 143.0 (Tp), 142.6 (Tp), 136.5 (Tp), 134.1 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Tp), 133.9 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 7.7 Hz, Ph^{2.6}), 133.8 (Tp), 133.0 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 7.7 Hz, Ph^{2',6'}), 130.9 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 37.6 Hz, Ph¹), 130.3 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 38.3 Hz, Ph^{1'}), 130.1 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 129.5 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 128.2 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 8.4 Hz, Ph^{3.5}), 127.9 (d, J_{CP} = 4.3 Hz, C₄H₃S), 127.9 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 8.4 Hz, Ph^{3.5'}), 127.2 (C₄H₃S), 122.6 (C₄H₃S), 121 74 (C₄H₃S), 106.5 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 1.5 Hz, Ru=C=CHPh), 105.8 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Tp), 105.7 (Tp), 105.2 (Tp), 23.8 (d, J_{CP} = 28.4 Hz, CH), 19.0 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, CH₃), 18.5 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, CH₃).

³¹P NMR (δ, CDCl₃ 20°C): 42.4.

RuTp(PPh₂Prⁱ)(=C=CHFc)CI (2d)



Dieser Komplex wurde analog zu **2a** mit **1** (150 mg, 0.33 mmol), PPh₂Pr^I (75.3 mg, 0.33 mmol) and 1-Ethinylferrocen (0.36 mmol, 75.7 mg) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 115 mg (45%); C₃₆H₃₇BCIFeN₆PRu (MG: 787.9 g/mol): C, 54.88; H, 4.73; N, 10.67.

¹H NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 8.13-6.87 (m, 15H, Ph, Tp), 6.55 (1H, Tp), 6.15 (1H. Tp), 5.86 (1H, Tp), 5.77 (1H, Tp), 4.94 (d, ${}^{4}J_{HP}$ = 3.5 Hz, 1H, Ru=C=CHPh), 4.19-4.08 (m, 3H, Fc), 4.05 (5H, Fc), 4.01-3.94 (m, 1H, Fc), 3.58-3.34 (m, 1H, CH), 1.65 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 16.9 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3H, CH³), 0.97 $(dd, {}^{3}J_{HP} = 13.3 \text{ Hz}, {}^{3}J_{HH} = 6.5 \text{ Hz}, 3\text{H}, \text{CH}_{3}).$

¹³C {¹H} NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 366.3 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 19.9 Hz, Ru=C=CHPh), 144.7 (Tp), 142.9 (Tp), 142.6 (Tp), 136.5 (Tp), 134.2 (Tp), 134.1 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 8.4 Hz, Ph^{2.6}), 133.7 (Tp), 132.9 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 7.7 Hz, Ph^{2.6}), 131.4 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 37.6 Hz, Ph¹), 130.7 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 38.3 Hz, Ph¹), 130.1 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 129.4 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 128.1 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 9.2 Hz, Ph^{3.5}), 127.9 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 8.4 Hz, Ph^{3.5}), 106.8 (Ru=C=CHPh), 105.7 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Tp), 105.6 (Tp), 105.1 (Tp), 75.3 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Fc), 69.2 (5C, Fc), 67.6 (Fc), 67.4 (Fc), 66.8 (Fc), 66.1 (Fc), 23.6 (d, ¹J_{CP} = 29.1 Hz, CH), 19.2 (d, ²J_{CP} = 1.5 Hz, CH₃), 18.5 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, CH₃).

³¹P NMR (δ, CDCl₃ 20°C): 43.0.

RuTp(PPh₂Prⁱ)(=C=CHC₆H₄Fc)CI (2e)



Dieser Komplex wurde analog zu **2a** mit **1** (110.6 mg, 0.24 mmol), PPh₂Prⁱ (55.8 mg, 0.24 mmol) und 1-Ethinyl-4-ferrocenylbenzol (0.29 mmol, 84.0 mg) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Ausbeute: 96 mg (60%); C₄₂H₄₁BCIFeN₆PRu (MG: 863.9 g/mol): C, 58.39; H, 4.78; N, 9.73. ¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 8.17-6.69 (m, 19H, Ph, Tp), 6.46 (1H, Tp), 6.02 (1H, Tp), 5.83 (1H, Tp), 5.78 (1H, Tp), 5.17 (d, ⁴J_{HP} = 3.5 Hz, 1H, Ru=C=CHPh), 4.86-4.73 (m, 2H, Fc), 4.33-4.18 (m, 2H, Fc), 4.04 (5H, Fc), 3.67-3.49 (m, 1H, CH), 1.68 (dd, ³J_{HP} = 17.1 Hz, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3H,CH₃), 1.00 (dd, ³J_{HP} = 13.0 Hz, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 366.7 (d, ²J_{CP} = 19.9 Hz, Ru=C=CHPh), 144.3 (Tp), 143.5 (Tp), 142.7 (Tp), 139.8 (C₆H₄-Fc), 136.5 (Tp), 134.1 (Tp), 134.0 (d, ²J_{CP} = 8.4 Hz, Ph^{2.6}), 133.7 (Tp), 133.0 (d, ²J_{CP} = 6.9 Hz, Ph^{2.6}), 131.6 (C₆H₄-Fc), 131.2 (d, ¹J_{CP} = 43.7 Hz, Ph¹), 130.3 (d, ¹J_{CP} = 38.3 Hz, Ph¹), 130.1 (d, ⁴J_{CP} = 3.1 Hz, Ph⁴), 129.5 (d, ⁴J_{CP} = 3.0 Hz, Ph⁴), 128.5 (C₆H₄-Fc), 128.1 (d, ³J_{CP} = 9.2 Hz, Ph^{3.5}), 127.9 (d, ³J_{CP} = 8.4 Hz, Ph^{3.5'}), 124.9 (C₆H₄-Fc), 122.5 (C₆H₄-Fc), 121.8 (C₆H₄-Fc), 113.1 (Ru=C=CHPh), 105.9 (Tp), 105.8 (Tp), 105.3 (Tp), 84.8 (Fc), 69.6 (5C, Fc), 68.9 (Fc), 68.8 (Fc), 66.8 (Fc), 66.3 (Fc), 23.5 (d, ¹J_{CP} = 29.0 Hz, CH), 19.0 (d, ²J_{CP} = 1.8 Hz, CH₃), 18.5 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, CH₃).

³¹P NMR (δ, CDCl₃ 20°C): 41.1.

$RuTp(PPh_2Pr')(=C=CHC_6H_9)CI (2f)$



Dieser Komplex wurde analog zu **2a** mit **1** (100 mg, 0.22 mmol), PPh₂Prⁱ (50.2 mg, 0.22 mmol) und 1-Ethinylcyclohexen (0.33 mmol, 49.2 mg) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 103 mg (69%); $C_{32}H_{37}BCIN_6PRu$ (MG:684.0 g/mol): C, 56.19; H, 5.45; N, 12.29. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.05-6.89 (m, 15H, Tp), 6.52 - 6.36 (m, 1H, Tp), 6.31 - 6.10 (m, 1H, Tp), 5.96 - 5.73 (m, 2H, Tp), 5.26 - 5.16 (m, 1H), 4.77 (d, ⁴J_{HP} = 3.2 Hz, 1H, Ru=C=CHC₆H₉), 3.54 -3.29 (m, 1H, CH), 2.36 - 2.16 (m, 2H), 2.10 - 1.82 (m, 2H), 1.74 - 1.56 (m, 4H), 1.50 (dd, ³J_{HP} = 16.1 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.11 (dd, ³J_{HP} = 13.9 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH₃). ¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 369.2 (d, ²*J_{CP}* = 19.2 Hz, Ru=C=CHC₆H₉), 144.5 (Tp), 142.7 (Tp), 142.5 (d, *J_{CP}* = 1.5 Hz, Tp), 136.3 (Tp), 134.3 (d, *J_{CP}* = 3.1 Hz, Tp), 134.0 (Tp), 133.9 (d, ²*J_{CP}* = 7.7 Hz, Ph^{2.6}), 133.3 (d, ²*J_{CP}* = 7.7 Hz, Ph^{2.6}), 131.4 (d, ¹*J_{CP}* = 37.6 Hz, Ph¹), 130.5 (d, ¹*J_{CP}* = 37.6 Hz, Ph¹), 129.9 (d, ⁴*J_{CP}* = 2.3 Hz, Ph⁴), 129.5 (d, ⁴*J_{CP}* = 2.3 Hz, Ph⁴), 128.0 (d, ³*J_{CP}* = 8.4 Hz, Ph^{3.5}), 127.8 (d, ³*J_{CP}* = 8.4 Hz, Ph^{3.5}), 126.1 (C₆H₉), 116.8 (C₆H₉), 115.0 (d, ³*J_{CP}* = 1.5 Hz, Ru=C=CHC₆H₉), 105.5 (Tp), 105.3 (d, *J_{CP}* = 3.1 Hz, Tp), 104.9 (Tp), 29.7 (C₆H₉), 25.6 (C₆H₉), 23.9 (d, *J_{CP}* = 28.4 Hz, CH), 23.1 (C₆H₉), 22.4 (C₆H₉), 18.7 (CH₃), 18.4 (d, *J_{CP}* = 3.8 Hz, CH₃). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 40.7.

RuTp(PPh₂Prⁱ)(CO)CI (3)



Eine Suspension von **2a** (50 mg, 0.07 mmol) in MeOH (3 mL) wurde unter Anwesenheit von Luftsauerstoff 40 h auf 80°C erhitzt. Nach Einengen der Lösung auf etwa 0.5 mL, wurde das Produkt mit Et₂O (5mL) und Petrolether (5 mL) gefällt. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 34 mg (77%); C₂₅H₂₇BCIN₆OPRu (MG: 605.83 g/mol): C, 49.56; H, 4.49; N, 13.87.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 8.02 (m, 1H, Tp), 7.62-7.09 (m, 14H, Ph, Tp), 6.75 (d, J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, Tp), 6.17 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH}$ = 2.5 Hz, 1H, Tp), 5.88 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH}$ = 2.2 Hz, 1H, Tp), 5.74 (dd, J_{1HH} = J_{2HH} = 2.2 Hz, 1H, Tp), 3.28 (m, 1H, CH), 1.62 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 16.8 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.23 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 14.2 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 205.7 (d, ²J_{CP} = 16.9 Hz, Ru-CO), 144.2 (Tp), 143.7 (Tp), 136.9 (Tp), 134.9 (d, ²J_{CP} = 8.8 Hz, Ph^{2.6}), 134.0 (d, ²J_{CP} = 8.0 Hz, Ph^{2.6}), 132.5 (d, ¹J_{CP} = 38.6 Hz, Ph¹), 131.8 (d, ¹J_{CP} = 37.8 Hz, Ph¹), 131.7 (Tp), 130.45 (Ph⁴), 130.0 (Ph⁴), 128.7 (d, ³J_{CP} = 8.8 Hz, Ph^{3.5}), 128.4 (d, ³J_{CP} = 8.8 Hz, Ph^{3.5}), 128.4 (d, ³J_{CP} = 8.8 Hz, Ph^{3.5}), 128.4 (Tp), 124.70 (Tp), 106.0 (Tp), 105.7 (Tp), 105.4 (Tp), 26.9 (d, J_{CP} = 31.3 Hz, CH), 19.5 (CH₃), 19.1 (CH₃).

³¹P{¹H} NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 56.2.

Experimenteller Teil

5.1.2. Reaktion mit Propargylalkohol - Allenylidenkomplexe

RuTp(PPh₂Prⁱ)(=C=CHCPh₂OH)Cl (4a)



Eine Suspension von 1 (150 mg, 0.33 mmol) und PPh₂Prⁱ (75.3 mg, 0.33 mmol) in dmf (5 mL) wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbleibende Rückstand in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst, 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol (81.9, 0.40 mmol) zugegeben und die Lösung 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt und das Produkt durch Zugabe von Et₂O und Petrolether gefällt. Der lilafarbene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 163 mg (63%); C₃₉H₃₉BCIN₆OPRu (MG:786.1 g/mol): C, 59.59; H, 5.00; N, 10.69.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.31 - 6.79 (m, 25H, Ph, Tp), 6.37 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, Tp), 6.10 (1H, Tp), 5.85 (dd, J_{1HH} = J_{2HH} = 2.3 Hz, 1H, Tp), 5.83 (dd, J_{1HH} = J_{2HH} = 2.3 Hz, 1H, Tp), 5.20 (d, ⁴ J_{PH} = 3.8 Hz, 1H, Ru=C=CHCPh₂OH), 4.36 (s, 1H, OH), 3.38 - 3.21 (m, 1H, CH), 1.30 (dd, ³ J_{HP} = 16.6 Hz, ³ J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.97 (dd, ³ J_{HP} = 13.8 Hz, ³ J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 358.2 (d, ²J_{CP} = 18.4 Hz, Ru=C=CHCPh₂OH), 149.5 - 125.8 (Ph, Tp), 119.4 (d, ³J_{CP} = 1.5 Hz, Ru=C=CHCPh₂OH), 105.9 (Tp), 105.3 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Tp), 105.2 (Tp), 75.4 (d, ⁴J_{CP} = 2.3 Hz, Ru=C=CHCPh₂OH), 24.2 (d, J_{CP} = 27.6 Hz, CH), 18.9 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH₃), 18.4 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, CH₃).

³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 40.5.

RuTp(PPrⁱ₃)(=C=CHCPh₂OH)Cl (4b)



Dieser Komplex wurde analog zu **4a** mit **1** (100 mg, 0.22 mmol), PPr_3^i (50 μ , 0.26 mmol) und 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol (54.5 mg, 0.26 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 93 mg (59%); C₃₃H₄₃BCIN₆OPRu (MG:718.1 g/mol): C, 55.20; H, 6.04; N, 11.70.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 8.28 – 7.05 (m, 16H, Ph, Tp), 6.32 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.1$ Hz, 1H, Tp), 6.16 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.2$ Hz, 1H, Tp), 5.97 – 5.90 (m, 1H, Tp), 4.89 (d, ${}^{4}J_{HP} = 3.7$ Hz, 1H,

Ru=C=C*H*CPh₂OH), 4.66 (s, 1H, O*H*), 2.57 – 2.22 (m, 3H, CH), 1.16 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 12.3 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.0 Hz, 9H, CH₃), 1.02 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 13.5 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.1 Hz, 9H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 358.5 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 17.6 Hz, Ru=C=CHPh₂OH), 149.8 (Ph¹), 148.2 (Ph¹), 145.8 (Tp), 144.6 (Tp), 143.6 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, Tp), 137.5 (Tp), 136.0 (Tp), 134.0 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 128.3 – 126.0 (Ph), 121.7 (Ru=C=CHCPh₂OH), 106.4 (Tp), 106.1 (Tp), 105.3 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 75.7 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 1.5 Hz, Ru=C=CHCPh₂OH), 24.8 (d, J_{CP} = 20.7 Hz, CH), 19.5 (CH₃), 19.4 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, CH₃).

³¹P NMR (δ, CDCl₃ 20°C): 40.3.

RuTp(PPh₂Prⁱ)(=C=C=CPh₂)Cl (5a)



4a (140 mg, 0.18 mmol) wurde in CH_2CI_2 gelöst und über saurem AI_2O_3 gesäult. Das lilafarbene Produkt wurde mit Aceton eluiert, die Lösung zur Trockene eingedampft und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 115 mg (83%); C₃₉H₃₇BCIN₆PRu (MG:768.1 g/mol): C, 60.99; H, 4.86; N, 10.94.

¹H NMR (δ , CDCI₃, 20°C): 7.98 - 6.84 (m, 25H, Ph, Tp), 6.40 (d, J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, Tp), 6.01 (s, 1H, Tp), 5.91 (dd, J_{1HH} = J_{2HH} = 2.0 Hz, 1H, Tp), 5.75 (dd, J_{1HH} = J_{2HH} = 2.1 Hz, 1H, Tp), 3.46 - 3.31 (m, 1H, CH), 1.67 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 16.7 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 0.93 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 13.0 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 313.3 (d, J_{CP} = 21.5 Hz, Ru=C=C=CPh₂), 233.7 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, Ru=C=C=CPh₂), 146.8 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, Ru=C=C=CPh₂), 146.0-127.6 (Ph, Tp), 105.6 (Tp), 105.4 (Tp), 105.3 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Tp), 23.4 (d, J_{CP} = 27.6 Hz, CH), 19.4 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH₃), 18.3 (d, J_{CP} = 5.4 Hz,CH₃).

³¹P NMR (δ, CDCl₃ 20°C): 42.5.

RuTp(PPrⁱ₃)Cl(=C=C=CPh₂)Cl (5b)



4b (70 mg, 0.10 mmol) wurde in CH_2Cl_2 gelöst und über saurem Al_2O_3 gesäult. Das lilafarbene Produkt wurde mit Aceton eluiert, die Lösung zur Trockene eingedampft und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 53 mg (76%); C₃₃H₄₁BCIN₆PRu (MG:700.0 g/mol): C, 56.62; H, 5.06; N, 12.01.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 8.57 – 7.15 (m, 16H, Ph,Tp), 6.45 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.1$ Hz, 1H, Tp), 6.07 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.2$ Hz, 1H, Tp), 5.92 – 5.86 (m, 1H, Tp), 2.68 – 2.44 (m, 3H, CH), 1.20 – 1.02 (m, 18H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 317.3 (d, J_{CP} = 19.2 Hz, Ru=C=C=CPh₂), 241.1 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, Ru=C=C=CPh₂), 147.0 (=C(Ph^{1,1'})₂), 146.9 (Ru=C=C=CPh₂), 145.6 (Tp), 154.1 (Tp), 142.5 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, Tp), 136.7 (Tp), 136.4 (Tp), 133.5 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 129.2 (=C(Ph^{3.3'.5.5'})₂), 128.9 (=C(Ph^{2.2'.6.6'})₂), 126.0 (=C(Ph^{4.4'})₂), 106.2 (Tp), 105.9 (Tp), 105.3 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 24.4 (d, J_{CP} = 20.0 Hz, CH), 19.3 (CH₃), 19.4 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, CH₃).

³¹P NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 41.8.

IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2469 v(B-H), 1907 v(C=C).

RuTp(PPh₃)(=C=C=CPh₂)CI (5c)



Eine Suspension von 1 (150 mg, 0.33 mmol) und PPh₃ (90.3 mg, 0.35 mmol) in dmf (5 mL) wurde für 2h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in CH_2CI_2 (5 mL) gelöst, 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol (82 mg, 0,40 mmol) zugegeben und 8h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt und das Produkt durch Zugabe von Et₂O und Petrolether gefällt. Der lilafarbene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 164 mg (62%); C₄₂H₃₅BClN₆PRu (MG:802.1 g/mol): C, 62.89; H, 4.40; N, 10.48. ¹H NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 7.96 – 6.78 (m, 30H, Ph, Tp), 6.18 - 6.90 (m, 2H, Tp), 5.82 – 5.53 (m, 2H, Tp). ¹³C {¹H} NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 313.7 (d, $J_{CP} = 22.2$ Hz, Ru=C=C=CPh₂), 230.5 (d, $J_{CP} = 3.1$ Hz, Ru=C=C=CPh₂), 146.3 (d, $J_{CP} = 1.5$ Hz, (=C(Ph₂¹)), 146.1 (d, $J_{CP} = 3.1$ Hz, Ru=C=C=CPh₂), 144.5 (Tp), 143.5 (Tp), 143.1 (Tp), 136.1 (Tp), 134.7 (d, ² $J_{CP} = 9.2$ Hz, Ph^{2.6}), 133.9 (Tp), 133.6 (Tp), 133.2 (d, ¹ $J_{CP} = 43.7$ Hz, Ph¹), 129.4 (=C(Ph₂^{3.5})), 129.1 (=C(Ph₂⁴)), 128.9 (=C(Ph₂^{2.6})), 128.3 (Ph⁴), 127.7 (d, ³ $J_{CP} = 9.2$ Hz, Ph^{3.5}), 105.8 (Tp), 105.3 (d, $J_{CP} = 3.1$ Hz, Tp), 105.1 (Tp). ³¹P NMR (δ, CDCl₃ 20°C): 38.9.

IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2464 v(B-H), 1911 v(C=C).

RuTp(PPh₂Prⁱ)(=C=C=CFc₂)CI (5d)



Eine Suspension von 1 (150 mg, 0.33 mmol) und PPh₂Prⁱ (75.3 mg, 0.33 mmol) in dmf (5 mL) wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbleibende Rückstand in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst, 1,1-Diferrocenyl-2-propin-1-ol (75.7, 0.36 mmol) zugegeben und die Lösung 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt und das Produkt durch Zugabe von Et₂O und Petrolether gefällt. Der dunkelblaue Niederschlag wurde abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 248 mg (76%); C₄₇H₄₅BCIFe₂N₆PRu (MG: 983.9 g/mol): C, 59.57; H, 4.78; N, 8.86.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 7.79-6.85 (m, 15H, Ph, Tp), 6.63 - 6.57 (m, 1H, Tp), 6.10 - 6.05 (m, 1H. Tp), 5.86 - 5.82 (m, 1H, Tp), 5.82 - 5.77 (m, 1H, Tp), 5.19 - 5.11 (m, 2H, Fc), 5.11 - 5.05 (m, 2H, Fc), 4.66 - 4.57 (m, 4H, Fc), 4.13 (s, 10H, Fc), 3.74 - 3.29 (m, 1H, CH), 1.71 (dd, ³J_{HP} = 16.9 Hz, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 3H, CH₃), 0.99 (dd, 3H, ³J_{HP} = 12.5 Hz, ³J_{HH} = 6.3 Hz).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 290.1 (d, ²*J*_{PC} = 19.9 Hz, Ru=C=C=CFc₂), 199.5 (Ru=C=C=CFc₂), 158.7 (d, *J*_{PC} = 2.3 Hz, Ru=C=C=CFc₂), 144.9 (Tp), 143.3 (Tp), 142.6 (Tp), 135.6 (Tp), 134.1 (d, ²*J*_{CP} = 8.4 Hz, Ph ^{2.6}), 133.9 (Tp), 133.8 (d, *J*_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 133.2 (d, ²*J*_{CP} = 7.7 Hz, Ph ^{2.6}), 132.8 (d, ¹*J*_{CP} = 31.4 Hz, Ph ¹), 132.2 (d, ¹*J*_{CP} = 32.2 Hz, Ph ¹), 129.4 (d, ⁴*J*_{CP} = 1.5 Hz, Ph ⁴), 128.8 (d, ⁴*J*_{CP} = 1.5 Hz, Ph ^{4'}), 127.5 (d, ³*J*_{CP} = 8.4 Hz, Ph ^{3.5}), 127.3 (d, ³*J*_{CP} = 8.4 Hz, Ph ^{3.5'}), 105.1 (Tp), 90.4 (Fc), 72.7 (Fc), 72.6 (Fc), 72.0 (Fc), 71.7 (Fc), 71.5 (Fc), 71.1 (Fc), 69.1 (Fc), 67.9 (Fc), 67.8 (Fc), 67.6 (Fc), 65.4 (Fc), 24.3 (d, ¹*J*_{CP} = 26.8 Hz, CH), 19.3 (d, ²*J*_{CP} = 3.1 Hz, CH₃), 18.4 (d, ²*J*_{CP} = 4.6 Hz, CH₃).

³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 52.7.

$RuTp(PPh_2Pr')(=C=CHC(Ph)=CH_2)CI(6)$



Eine Suspension von 1 (250 mg, 0.55 mmol) und PPh₂Pr¹ (125.5 mg, 0.55 mmol) in dmf (5 mL) wurde für 2h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in CH_2CI_2 (5 mL) gelöst, 3-Phenyl-3-butin-2-ol (95.8 mg, 0,66 mmol) zugegeben und 8h auf Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt und das Produkt durch Zugabe von Et₂O und Petrolether gefällt. Der dunkelrote Niederschlag wurde abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 253 mg (65%); C₃₄H₃₅BCIN₆PRu (MG:706.0 g/mol): C, 57.87; H, 5.00; N, 11.90.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.05 - 6.63 (m, 20H, Ph, Tp), 6.26 - 6.21 (m, 1H, Tp), 6.19 - 6.15 (m, 1H, Tp), 5.79 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.1$ Hz, 1H, Tp), 5.66 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.3$ Hz, 1H, Tp), 5.22 (d, ${}^{4}J_{HP} = 3.8$ Hz, 1H, Ru=C=CHC(Ph)=CH₂), 5.12 (d, ${}^{2}J_{HH} = 1.1$ Hz, 1H, CH₂), 4.89 (d, ${}^{2}J_{HH} = 1.1$ Hz, 1H, CH₂), 3.50 - 3.32 (m, 1H, CH), 1.64 (dd, ${}^{3}J_{HP} = 17.0$ Hz, ${}^{3}J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, CH₃), 1.00 (dd, ${}^{3}J_{HP} = 13.3$ Hz, ${}^{3}J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 362.0 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 19.2 Hz, Ru=C=CHC(Ph)=CH₂), 144.7 (Tp), 142.5 (Tp), 137.4 (Ru=C=CHC(Ph)=CH₂), 137.3 (C(Ph¹)=CH₂), 136.2 (Tp), 134.1 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 8.4 Hz, Ph^{2.6}), 133.6 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Tp), 133.3 (Tp), 132.9 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 7.7 Hz, Ph^{2.6}), 130.8 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 37.6 Hz, Ph¹), 130.5 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 38.3 Hz, Ph¹), 130.1 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 129.4 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 128.9 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 9.2 Hz, Ph^{3.5}), 127.9 (C(Ph^{3.5})=CH₂), 127.8 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 8.4 Hz, Ph^{3.5}), 127.6 (C(Ph⁴)=CH₂), 126.5 (C(Ph^{2.6})=CH₂), 112.1 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 1.5 Hz, Ru=C=CHC(Ph)=CH₂), 109.8 (Ru=C=CHC(Ph)=CH₂), 105.7 (Tp), 105.6 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, CH₃). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 43.3.

 $RuTp(PPh_2Pr^i)CI(=C=CHC_6H_9)$ (7)



Dieser Komplex wurde analog zu **5d** mit **1** (150 mg, 0.33 mmol), PPh_2Pr^i (75.3 mg, 0.33 mmol) und 1-Ethinylcyclohexanol (0.40 mmol, 49.2 mg) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Ausbeute: 120 mg (53%); $C_{32}H_{37}BCIN_6PRu$ (MG:684.0 g/mol): C, 56.19; H, 5.45; N, 12.29. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.05-6.89 (m, 15H, Ph, Tp), 6.52 - 6.36 (m, 1H, Tp), 6.31 - 6.10 (m, 1H, Tp), 5.96 - 5.73 (m, 2H, Tp), 5.26 - 5.16 (m, 1H), 4.77 (d, ⁴J_{HP} = 3.2 Hz, 1H, Ru=C=CHC₆H₉), 3.54 - 3.29 (m, 1H, CH), 2.36 - 2.16 (m, 2H), 2.10 - 1.82 (m, 2H), 1.74 - 1.56 (m, 4H), 1.50 (dd, ³J_{HP} = 16.1 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.11 (dd, ³J_{HP} = 13.9 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 369.2 (d, ²*J_{CP}* = 19.2 Hz, Ru=C=CHC₆H₉), 144.5 (Tp), 142.7 (Tp), 142.5 (d, *J_{CP}* = 1.5 Hz, Tp), 136.3 (Tp), 134.3 (d, *J_{CP}* = 3.1 Hz, Tp), 134.0 (Tp), 133.9 (d, ²*J_{CP}* = 7.7 Hz, 2C, Ph^{2.6}), 133.3 (d, ²*J_{CP}* = 7.7 Hz, 2C, Ph^{2.6}), 131.4 (d, ¹*J_{CP}* = 37.6 Hz, Ph¹), 130.5 (d, ¹*J_{CP}* = 37.6 Hz, Ph¹), 129.9 (d, ⁴*J_{CP}* = 2.3 Hz, Ph⁴), 129.5 (d, ⁴*J_{CP}* = 2.3 Hz, Ph⁴), 128.0 (d, ³*J_{CP}* = 8.4 Hz, 2C, Ph^{3.5}), 127.8 (d, ³*J_{CP}* = 8.4 Hz, 2C, Ph^{3.5}), 126.1 (C₆H₉), 116.8 (C₆H₉), 115.0 (d, ³*J_{CP}* = 1.5 Hz, Ru=C=CHC₆H₉), 105.5 (Tp), 105.3 (d, *J_{CP}* = 3.1 Hz, Tp), 104.9 (Tp), 29.7 (C₆H₉), 25.6 (C₆H₉), 23.9 (d, *J_{CP}* = 28.4 Hz, CH), 23.1 (C₆H₉), 22.4 (C₆H₉), 18.7 (CH₃), 18.4 (d, *J_{CP}* = 3.8 Hz, CH₃). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 40.7.

[RuTp(PPh₂Prⁱ)(≡C-CH=CPh₂)]CF₃COO (8a)



5a (50 mg, 0.07 mmol) wurde in einem 5mm NMR Rohr in CD_2Cl_2 (0.5 mL) gelöst. Nach Zugabe von CF₃COOH (15 µL, 0.2 mmol) änderte sich die Farbe von violett zu gelb. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ¹H and ¹³C NMR Spektroskopie verfolgt und die quantitative Umsetzung zu **8a** beobachtet.

¹H NMR (δ, CD₂Cl₂): 8.25 – 6.55 (m, 26H, Ph, Tp, -C*H*=CPh₂), 6.48 – 6.25 (m, 1H, Tp), 6.07 – 5.58 (m, 3H, Tp), 3.84 – 3.43 (m, 1H, CH), 1.99 – 1.57 (m, 3H, CH₃), 1.09 – 0.65 (m, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂): 324.4 (d, J_{CP} = 15.2 Hz, Ru≡C-CH=CPh₂), 181.1 (Ru≡C-CH=CPh₂), 143.8 (Tp), 142.7 (Tp), 142.3 (Tp), 138.6 – 130.1 (Tp, Ph), 129.5 (Ru≡C-CH=CPh₂), 129.3 – 124.5 (Ph), 108.1 (Tp), 107.7 (Tp), 105.9 (Tp), 23.9 (d, J_{CP} = 31.8 Hz, CH), 18.6 (CH₃), 18.3 (CH₃). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂): 43.9.

[RuTp(PPh₃)(≡C-CH=CPh₂)]CF₃COO (8b)



5c (50 mg, 0.06 mmol) wurde in einem 5mm NMR Rohr in CD_2Cl_2 (0.5 mL) gelöst. Nach Zugabe von CF₃COOH (15 µL, 0.2 mmol) änderte sich die Farbe von blau zu grün. Der Reaktionverlauf wurde mittels ¹H and ¹³C NMR Spektroskopie verfolgt und die quantitative Umsetzung zu **8b** beobachtet.

¹H NMR (δ, CD₂Cl₂): 8.07 – 6.80 (m, 30H, Ph, Tp, -C*H*=CPh₂), 6.61 – 6.26 (m, 2H), 6.14 – 5.85 (m, 2H), 5.82 – 5.64 (m, 1H).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂): 326.4 (d, J_{CP} = 14.2 Hz, Ru≡C-CH=CPh₂), 181.2 (Ru≡C-CH=CPh₂), 144.0 (Tp), 144.3 (Tp), 143.2 (Tp), 137.7 – 131.1 (Tp, Ph), 129.9 (Ru≡C-CH=CPh₂), 129.3 – 125.5 (Ph), 108.1 (Tp), 107.6 (Tp), 106.8 (Tp).

³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂): 42.2.

[RuTp(PPh₂Prⁱ)(≡C-CH=CFc₂)]CF₃COO (8c)



5d (50 mg, 0.05 mmol) wurde in einem 5mm NMR Rohr in CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst. Nach Zugabe von CF₃COOH (15 μL, 0.2 mmol) änderte sich die Farbe von blau zu grün. Der Reaktionverlauf wurde mittels ¹H and ¹³C NMR Spektroskopie verfolgt und die quantitative Umsetzung zu **8c** beobachtet.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂): 8.09 – 7.71 (m, 4H), 7.67 – 7.42 (m, 4H), 7.41 – 7.09 (m, 4H), 6.99 – 6.82 (m, 1H), 6.55 – 6.26 (m, 3H), 6.22 – 6.00 (m, 1H), 5.87 – 5.70 (m, 1H), 5.69 – 5.50 (m, 1H), 5.32 – 5.15 (m, 1H, Fc), 5.10 – 4.93 (m, 1H, Fc), 4.76 – 3.94 (m, 16H, Fc), 3.78 – 3.45 (m, 1H, CH), 1.86 – 1.49 (m, 3H, CH₃), 1.16 – 0.76 (m, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂): 328.5 (d, J_{PC} = 18.0 Hz, Ru≡C-CH=CFc₂), 185.4 (Ru≡C-CH=CFc₂), 144.7 – 132.3 (Tp, Ph), 131.0 (Ru≡C-CH=CFc₂), 128.8 – 121.9 (Ph), 106.9 (Tp), 106.7 (Tp), 105.6 (Tp), 84.2 (Fc), 80.6 (Fc), 80.3 (Fc), 79.8 (Fc), 79.6 (Fc), 78.3 (Fc), 77.9 (Fc), 77.4 (Fc), 77.0 (Fc), 75.4 (Fc), 73.3 (Fc), 73.0 (Fc), 23.9 (d, ${}^{t}J_{CP}$ = 30.9 Hz, CH), 18.4 (CH₃). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂): 54.8.

5.1.3. Cyclische Oxycarbenkomplexe

RuTp(PPh₂Prⁱ)(=C₄H₆O)Cl (9a)



Eine Suspension von **1** (150 mg, 0.33 mmol) und PPh₂Prⁱ (100 mg, 0.38 mmol) in dmf (5 mL) wurde für 2h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst, 3-Butin-1-ol (33.5 μ L, 0,44 mmol) zugegeben und 4h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt und das Produkt durch Zugabe von Et₂O und Petrolether gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 158 mg (74%); C₂₈H₃₃BCIN₆OPRu (MG:647.9 g/mol): C, 51.91; H, 5.13; N, 12.97. ¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 8.08 – 6.93 (m, 15H, Ph, Tp), 6.71 - 6.63 (m, 1H, Tp), 6.16 – 6.06 (m, 1H, Tp), 5.94 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 1.9$ Hz, 1H, Tp), 5.62 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.1$ Hz, 1H, Tp), 4.90 – 4.69 (m, 1H), 4.63 – 4.46 (m, 1H), 3.97 -3.73 (m, 1H), 3.36 – 2.96 (m, 2H), 2.15 – 1.85 (m, 2H), 1.18 (dd, ${}^{3}J_{HP} = 14.0$ Hz, ${}^{3}J_{HH} = 6.8$ Hz, 3H, CH₃), 1.07 (dd, ${}^{3}J_{HP} = 14.4$ Hz, ${}^{3}J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 313.2 (d, J_{CP} = 14.6 Hz, Ru=C₄H₆O), 145.3 (Tp), 143.6 (Tp), 141.7 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, Tp), 135.2 (Tp), 134.4 (Tp), 134.3 (Tp), 133.8 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 8.4 Hz, Ph^{2.6}), 133.4 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 36.8 Hz, Ph¹), 133.2 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 8.4 Hz, Ph^{2.6}), 132.5 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 34.5 Hz, Ph¹), 128.8 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 128.7 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 1.5 Hz, Ph⁴), 127.4 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 8.4 Hz, Ph^{3.5}), 127.2 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 8.4 Hz, Ph^{3.5}), 105.2 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 105.0 (Tp), 104.6 (Tp), 80.0 (CH₂), 52.9 (CH₂), 24.6 (d, J_{CP} = 23.8 Hz, CH), 22.6 (CH₂), 18.8 (CH₃).

³¹P NMR (δ, CDCl₃ 20°C): 53.4.

$RuTp(PPh_3)(=C_4H_6O)CI(9b)$



Dieser Komplex wurde analog zu **9a** mit **1** (100 mg, 0.22 mmol), PPh₃ (65.9 mg, 0.25 mmol) und 3-Butin-1-ol (22.3 μ L, 0.29 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Ausbeute: 115 mg (77%);r C₃₁H₃₁BCIN₆OPRu (MG:681.9 g/mol): C, 54.60; H, 4.58; N, 12.32. ¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 7.84 – 6.92 (m, 20H, Ph, Tp), 6.56 - 6.47 (m, 1H, Tp), 6.12 – 6.03 (m, 1H, Tp), 5.94 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.1$ Hz, 1H, Tp), 5.69 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.2$ Hz, 1H, Tp), 4.84 – 4.71 (m, 1H), 4.55 – 4.39 (m, 1H), 3.54 - 3.33 (m, 1H), 3.20 – 3.02 (m, 1H), 2.06 – 1.85 (m, 1H), 1.81 – 1.63 (m, 1H).

¹³C {¹H} NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 314.4 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, Ru=C₄H₆O), 146.4 (Tp), 144.3 (Tp), 141.9 (Tp), 135.5 (Tp), 134.8 (Tp), 134.2 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 134.2 (d, ¹ J_{CP} = 39.9 Hz, Ph¹), 134.1 (d, ² J_{CP} = 10.0 Hz, Ph^{2.6}), 129.3 (d, ⁴ J_{CP} = 2.3 Hz, Ph⁴), 127.7 (d, ³ J_{CP} = 9.2 Hz, Ph^{3.5}), 105.5 (Tp), 105.3 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Tp), 105.0 (Tp), 80.8 (CH₂), 54.3 (CH₂), 22.7 (CH₂). ³¹P NMR (δ, CDCl₃ 20°C): 48.2.

RuTp(PPh₂Prⁱ)(=C₅H₅O)CI (10a)



Dieser Komplex wurde analog zu **9a** mit **1** (150 mg, 0.33 mmol), PPh₂Prⁱ (100 mg, 0.38 mmol) und 4-Pentin-1-ol (46.1 µL, 0.50 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 171 mg (78%); C₂₉H₃₅BCIN₆OPRu (MG:661.9 g/mol): C, 55.62; H, 5.33; N, 12.70.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 7.99 – 6.90 (m, 15H, Ph, Tp), 6.54 - 6.41 (m, 1H, Tp), 6.15 – 6.02 (m, 1H, Tp), 5.98 – 5.81 (m, 1H, Tp), 5.73 – 5.59 (m, 1H, Tp), 4.64 – 4.35 (m, 2H), 3.70 – 3.46 (m, 1H), 3.37 – 3.12 (m, 1H), 3.08 – 2.83 (m, 1H), 2.05 – 1.53 (m, 4H), 1.31 (dd, ³*J*_{HP} = 14.5 Hz, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.09 (dd, ³*J*_{HP} = 13.3 Hz, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 318.3 (d, $J_{CP} = 15.3$ Hz, Ru=C₅H₈O), 144.9 (Tp), 143.8 (Tp), 142.0 (d, $J_{CP} = 1.5$ Hz, Tp), 135.5 (Tp), 134.4 (d, $J_{CP} = 2.3$ Hz, Tp), 134.2 (Tp), 133.7 (d, ${}^{2}J_{CP} = 8.4$ Hz, Ph^{2.6}), 133.6 (d, ${}^{1}J_{CP} = 29.1$ Hz, Ph¹), 133.5 (d, ${}^{2}J_{CP} = 8.4$ Hz, Ph^{2.6}), 133.1 (d, ${}^{1}J_{CP} = 28.4$ Hz, Ph¹), 128.9 (d, ${}^{4}J_{CP} = 2.3$ Hz, Ph⁴), 128.5 (d, ${}^{4}J_{CP} = 1.5$ Hz, Ph⁴), 127.4 (d, ${}^{3}J_{CP} = 8.4$ Hz, Ph^{3.5}), 127.2 (d, ${}^{3}J_{CP} = 8.4$ Hz, Ph^{3.5}), 105.1 (d, $J_{CP} = 2.3$ Hz, Tp), 105.0 (Tp), 104.8 (Tp), 71.7 (CH₂), 47.3 (CH₂), 24.8 (d, $J_{CP} = 23.8$ Hz, CH), 21.9 (CH₂), 19.2 (d, $J_{CP} = 1.5$ Hz, CH₃), 18.9 (CH₃), 16.8 (CH₂).

³¹P NMR (δ, CDCl₃ 20°C): 53.4.

RuTp(PPh₃)(=C₅H₈O)CI (10b)



Dieser Komplex wurde analog zu **9a** mit **1** (150 mg, 0.33 mmol), PPh₃ (98.8 mg, 0.38 mmol) und 4-Pentin-1-ol (33.5 μ L, 0.36 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 178 mg (78%); $C_{32}H_{33}BCIN_6OPRu$ (MG:696.0 g/mol): C, 55.23; H, 4.78; N, 12.08. ¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 7.79 – 7.02 (m, 20H, Ph, Tp), 6.50 - 6.38 (m, 1H, Tp), 6.15 – 6.05 (m, 1H, Tp), 5.90 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.1$ Hz, 1H, Tp), 5.71 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.2$ Hz, 1H, Tp), 4.50 – 4.17 (m, 2H), 3.75 – 3.38 (m, 1H), 2.78 -2.55 (m, 1H), 1.90 – 1.44 (m, 4H).

¹³C {¹H} NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 320.2 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, Ru=C₅H₈O), 146.1 (Tp), 144.4 (Tp), 142.2 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, Tp), 135.6 (Tp), 134.6 (d, ¹ J_{CP} = 39.1 Hz, Ph¹), 134.5 (Tp), 134.2 (d, ² J_{CP} = 9.2 Hz, Ph^{2,6}), 134.0 (Tp), 129.2 (d, ⁴ J_{CP} = 2.3 Hz, Ph⁴), 127.6 (d, ³ J_{CP} = 9.2 Hz, Ph^{3,5}), 105.5 (Tp), 105.2 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 105.0 (Tp), 71.7 (CH₂), 48.2 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, CH₂), 22.0 (CH₂), 16.7 (CH₂). ³¹P NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 49.1.

$RuTp(PPh_2Pr^{i})(=C_6H_{10}O)CI$ (11a)



Dieser Komplex wurde analog zu **9a** mit **1** (150 mg, 0.33 mmol), PPh₂Prⁱ (100 mg, 0.38 mmol) und 5-Hexin-1-ol (54.6 μ L, 0.50 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Die Reaktionslösung wurde 3 Tage auf 50°C erhitzt.

Ausbeute: 151 mg (68%); C₃₀H₃₇BCIN₆OPRu (MG:676.0 g/mol): C, 53.31; H, 5.52; N, 12.43.

¹H NMR (δ , CDCI₃, 20°C): 8.13 – 6.90 (m, 15H, Ph, Tp), 6.66 - 6.53 (m, 1H, Tp), 6.21 – 6.06 (m, 1H, Tp), 6.00 – 5.90 (m, 1H, Tp), 5.66 – 5.55 (m, 1H, Tp), 4.93 – 4.40 (m, 3H), 3.22 – 3.03 (m, 1H), 2.77 – 2.59 (m, 1H), 2.00 – 1.40 (m, 6H), 1.18 (dd, ³J_{HP} = 14.1 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.07 (dd, ³J_{HP} = 13.8 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 323.7 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, Ru=C₆H₁₀O), 144.5 (Tp), 143.5 (Tp), 142.1 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 135.3 (Tp), 134.5 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 134.3 (Tp), 133.9 (d, ² J_{CP} = 8.4 Hz, Ph^{2.6}), 133.5 (d, ¹ J_{CP} = 28.4 Hz, Ph¹), 133.4 (d, ² J_{CP} = 7.7 Hz, Ph^{2.6}), 132.9 (d, ¹ J_{CP} = 28.4 Hz, Ph¹), 128.9 (d, ⁴ J_{CP} = 2.3 Hz, Ph⁴), 128.5 (d, ⁴ J_{CP} = 2.3 Hz, Ph⁴), 127.1 (d, ³ J_{CP} = 8.4 Hz, Ph^{3.5}),
127.1 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 8.4 Hz, Ph^{3',5'}), 105.0 (Tp), 104.9 (Tp), 104.6 (Tp), 74.4 (CH₂), 50.7 (CH₂), 29.3 (CH₂), 28.9 (CH₂), 26.6 (d, J_{CP} = 24.5 Hz, CH), 22.3 (CH₂), 19.0 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, CH₃), 18.9 (CH₃). ³¹P NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 53.0.

$RuTp(PPh_3)CI(=C_6H_{10}O)$ (11b)



Dieser Komplex wurde analog zu **9a** mit **1** (150 mg, 0.33 mmol), PPh₃ (98.8 mg, 0.38 mmol) und 5-Hexin-1-ol (40.0 μ L, 0.36 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Die Reaktionslösung wurde 3 Tage auf 50°C erhitzt.

Ausbeute: 196 mg (84%); $C_{33}H_{35}BCIN_6OPRu$ (MG:710.0 g/mol): C, 55.83; H, 4.97; N, 11.84. ¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 7.83 – 6.83 (m, 20H, Ph, Tp), 6.53 - 6.46 (m, 1H, Tp), 6.12 – 6.05 (m, 1H, Tp), 5.91 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.1$ Hz, 1H, Tp), 5.68 (dd, $J_{1HH} = J_{2HH} = 2.3$ Hz, 1H, Tp), 4.74 – 4.39 (m, 3H), 2.17 -2.00 (m, 1H), 1.93 – 1.39 (m, 6H).

¹³C {¹H} NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 325.0 (d, J_{CP} = 14.6 Hz, Ru=C₅H₈O), 146.0 (Tp), 144.5 (Tp), 142.5 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, Tp), 135.4 (Tp), 134.6 (Tp), 134.5 (d, ¹ J_{CP} = 39.1 Hz, Ph¹), 134.1 (d, ² J_{CP} = 10 Hz, Ph^{2.6}), 134.0 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 129.2 (d, ⁴ J_{CP} = 1.5 Hz, Ph⁴), 127.6 (d, ³ J_{CP} = 9.2 Hz, Ph^{3.5}), 105.5 (Tp), 105.1 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 105.0 (Tp), 71.5 (CH₂), 52.5 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH₂), 29.3 (CH₂), 28.8 (CH₂), 21.3 (CH₂).

³¹P NMR (δ, CDCl₃ 20°C): 47.9.

5.1.4. Ru(III) Komplexe

RuTp(PPh₃)Cl₂ (12a)



Eine Suspension von 1 (150 mg, 0.33 mmol) und PPh₃ (89.1 mg, 0.34 mmol) in dmf (4 mL) wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbleibende Rückstand in CH_2CI_2 gelöst, und CCI_4 (2 mL) zugegeben und die Lösung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt und das orangefarbene Produkt durch Zugabe von Et₂O und Petrolether gefällt. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 183 mg (86%); C₂₇H₂₅BCl₂N₆PRu (MG: 647.30 g/mol): C, 50.10; H, 3.89; N, 12.98.

RuTp(PPh₂Prⁱ)Cl₂ (12b)



Dieser Komplex wurde analog zu **12a** mit **1** (150 mg, 0.33 mmol) und PPh₂Prⁱ (77.6 mg, 0.34 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 174 mg (88%); C₂₄H₂₇BCl₂N₆PRu (MG: 613.28 g/mol): C, 47.00; H, 4.44; N, 13.70.

RuTp(PPrⁱ₃)Cl₂ (12c)



Dieser Komplex wurde analog zu **12a** mit **1** (150 mg, 0.33 mmol) und PP r_3^i (64.9 µL, 0.34 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 156 mg (87 %); C₁₈H₃₁BCl₂N₆PRu (MG: 545.24 g/mol): C, 39.65; H, 5.73; N, 15.41.

RuTp(PCy₃)Cl₂ (12d)

Dieser Komplex wurde analog zu **12a** mit **1** (150 mg, 0.33 mmol) und PCy₃ (95.3 mg, 0.34 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 169 mg (77 %); C₂₇H₄₃BCl₂N₆PRu (MG: 665.44 g/mol): C, 48.73; H, 6.51; N, 12.63.

RuTpH(H₂)(PPh₃) (13a)



Zu einer Lösung von **12a** (100 mg, 0.15 mmol) in THF (5 mL) und EtOH (1 mL) wurde NaBH₄ (28 mg, 0.75 mmol) zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in THF gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung

zur Trockene eingedampft. Es wurde ein weißlich gelber Feststoff erhalten, der in Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 84 mg (97 %); C₂₇H₂₈BN₆PRu (MG: 579.41 g/mol): C, 55.97; H, 4.87; N, 14.50.

¹H NMR (δ, C₆D₆, 20°C): 7.70 – 7.51 (m, 7H, Ph, Tp), 7.25 – 7.18 (m, 2H, Tp), 7.15 – 6.99 (m, 12H, Ph, Tp), 5.93 – 5.79 (m, 3H, Tp), - 9.31 (d; ${}^{2}J_{HP}$ = 18.1 Hz, 3H, H(H₂)).

³¹P NMR (δ, C₆D₆, 20°C): 75.4.

RuTpH(H₂)(PPh₂Prⁱ) (13b)



Dieser Komplex wurde analog zu **13a** mit **12b** (100 mg, 0.16 mmol) und NaBH₄ (31 mg, 0.82 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 76 mg (87 %); $C_{24}H_{30}BN_6PRu$ (MG: 545.40 g/mol): C, 52.85; H, 5.54; N, 15.41. ¹H NMR (δ , C_6D_6 , 20°C): 7.71 – 7.46 (m, 6H, Tp), 7.20 – 6.86 (m, 10H, Ph), 5.95 – 5.69 (m, 3H, Tp), 2.24 – 2.03 (m, 1H, CH), 1.24 (dd, ³J_{HP} = 14.1 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH₃), - 9.68 [d, ²J_{HP} = 18.1 Hz, 3H, H(H₂)), (T₁)_{min}: 41 ms (235 K), Toluol-d8, 400 MHz]. ³¹P NMR (δ , C_6D_6 , 20°C): 82.4.

$RuTpH(H_2)(PPr^i_3)$ (13c)



Dieser Komplex wurde analog zu **13a** mit **12c** (100 mg, 0.18 mmol) und NaBH₄ (34 mg, 0.90 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 71 mg (83 %);r C₁₈H₃₄BN₆PRu (MG: 477.36 g/mol): C, 45.29; H, 7.18; N, 17.61. ¹H NMR (δ , C₆D₆, 20°C): 8.13 – 7.40 (m, 6H, Tp), 6.25 – 5.82 (m, 3H, Tp), 2.12 – 1.88 (m, 3H, CH), 1.09 (dd, ³J_{HP} = 12.6 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 18H, CH₃), - 10.53 [d, ²J_{HP} = 18.1 Hz, 3H, H(H₂)), (T₁)_{min}: 24 ms (200 K), CD₂Cl₂, 300 MHz].

³¹P NMR (δ, C₆D₆, 20°C): 82.2.

RuTpH(H₂)(PCy₃) (13d)



Dieser Komplex wurde analog zu 13a mit 12d (100 mg, 0.15 mmol) in und NaBH₄ (28 mg, 0.75 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 80 mg (89 %); C₂₇H₄₆BN₆PRu (MG: 597.55 g/mol): C, 54.27; H, 7.76; N, 14.06.

¹H NMR (δ , C₆D₆, 20°C): 8.16 – 7.49 (m, 6H, Tp), 6.32 – 5.86 (m, 3H, Tp), 3.60 – 3.36 (m, 3H, CH), 2.12 – 0.95 (m, 30H), - 10.41 [d, ²J_{HP} = 17.6 Hz, 3H, H(H₂)), (T₁)_{min}: 27 ms (227 K), CD₂Cl₂, 300 MHz].

³¹P NMR (δ, C₆D₆ 20°C): 76.5.

RuTp(PPh₃)(THF)Cl (14a)



Zu einer Lösung von **12a** (70 mg, 0.11 mmol) in THF wurde Zinkpulver (Üs) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Zink und entstandenes ZnCl₂ wurde abfiltriert. Die Lösung wurde zur Trockene eingedampft, wobei ein gelber Feststoff erhalten wurde, der im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 71 mg (95 %); C₃₁H₃₂BCIN₆OPRu (MG: 682.94 g/mol): C, 54.52; H, 4.72; N, 12.31.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.39 – 8.21 (m, 1H, Tp), 8.01 – 7.64 (m, 3H, Tp), 7.59 – 7.00 (m, 15H, Ph), 6.82 – 6.60 (m, 2H, Tp), 6.49 – 6.25 (m, 1H, Tp), 5.96 – 5.72 (m, 2H, Tp), 3.88 – 3.58 (m, 4H, THF), 1.97 – 1.65 (m, 4H, THF).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 146.8 (Tp), 142.7 (d, J_{CP} = 1.3 Hz, Tp), 142.2 (d, J_{CP} = 57.9 Hz, Ph¹), 136.6 (Tp), 134.9 (d, J_{CP} = 2.7 Hz, Tp), 134.4 (d, J_{CP} = 8.8 Hz, Ph^{2.6}), 134.0 (Tp), 133.4 (Tp), 129.2 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, Ph⁴), 127.7 (d, J_{CP} = 8.8 Hz, Ph^{3.5}), 106.0 (Tp), 105.8 (d, J_{CP} = 2 Hz, Tp), 68.0 (CH₂), 25.5 (CH₂).

³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 49.1.

$[RuTp(PPh_3)(CH_3CN)_2]_2 \cdot ZnCl_4 (14b)$



Zu einer Lösung von **12a** (100 mg, 0.15 mmol) in Acetonitril wurde Zinkpulver (Üs) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Zink wurde abfiltriert. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt und das Produkt durch Zugabe von Et₂O gefällt. Der hellgelbe Rückstand wurde abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 174 mg (82 %); $C_{62}H_{62}B_2Cl_4N_{16}P_2RuZn$ (MG: 1423.1 g/mol): C, 52.33; H, 4.39; N, 15.75. ¹H NMR (δ , CD₃CN, 20°C): 8.12 - 8.04 (m, 1H, Tp), 7.93 - 7.80 (m, 3H, Tp), 7.59 - 7.44 (m, 3H, Ph), 7.43 - 7.33 (m, 6H, Ph), 7.23 - 7.04 (m, 6H, Ph), 6.85 - 6.74 (m, 2H, Tp), 6.44 - 6.36 (m, 1H, Tp), 6.04 - 5.93 (m, 2H, Tp), 2.33 (s, 6H, CH₃CN).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₃CN, 20°C): 146.8 – 127.0 (Ph, Tp), 125.8 (CH₃CN), 107.8 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, Tp), 107.4 (Tp), 104.8 (Tp), 5.1 (CH₃CN).

³¹P NMR (δ, CD₃CN, 20°C): 51.9.

$[RuTp(PPh_2Pr')(CH_3CN)_2]_2 \cdot ZnCl_4 (14c)$



Dieser Komplex wurde analog zu **14b** mit **12b** (100 mg, 0.16 mmol) und Zinkpulver (Üs) als Ausgangschemikalien hergestellt.

Ausbeute: 156 mg (72 %); $C_{56}H_{66}B_2Cl_4N_{16}P_2RuZn$ (MG: 1355.07 g/mol): C, 49.64; H, 4.91; N, 16.54.

¹H NMR (δ, CD₃CN, 20°C): 8.08 – 7.95 (m, 1H, Tp), 7.83 – 7.64 (m, 3H, Tp), 7.48 – 6.97 (m, 10H, Ph), 6.89 – 6.82 (m, 1H, Tp), 6.41 – 6.30 (m, 1H, Tp), 5.96 – 5.80 (m, 2H, Tp), 3.30 – 3.06 (m, 1H, CH), 2.51 (6H, CH₃CN), 1.33 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 14.5 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 6.9 Hz, 6H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₃CN, 20°C): 154.0 – 127.4 (Ph, Tp), 126.3 (CH₃CN), 106.3 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Tp), 106.3 (Tp), 25.4 (CH), 18.3 (CH₃), 4.0 (CH₃CN).

³¹P NMR (δ, CD₃CN, 20°C): 54.3.

$[RuTp(PCy_3)(CH_3CN)_2]BPh_4$ (14d)



Zu einer Lösung von **12d** (100 mg, 0.15 mmol) in Acetonitril wurde NaBPh4 (56.6 mg, 0.165 mmol) und Zinkpulver (Üs) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Zink wurde abfiltriert. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt und das Produkt durch Zugabe von Et₂O gefällt. Der hellgelbe Rückstand wurde abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 126 mg (89 %); C₅₁H₆₃B₂N₈PRu (MG: 941:78 g/mol): C, 65.04; H, 6.74; N, 11.90.

¹H NMR (δ , CD₃CN, 20°C): 7.91 – 7.79 (m, 3H, Tp), 7.78 – 7.70 (m, 1H, Tp), 7.67 – 7.55 (m, 2H, Tp), 7.38 – 7.14 (m, 8H, Ph), 7.09 – 6.92 (m, 8H, Ph), 6.90 – 6.74 (m, 4H, Ph), 6.37 – 6.22 (m, 3H, Tp), 2.43 (6H, CH₃CN), 2.26 – 2.05 (m, 3H, Cy), 1.82 – 1.56 (m, 18H, Cy), 1.54 – 1.32 (m, 4H, Cy), 1.31 – 1.02 (m, 8H, Cy).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₃CN, 20°C): 146.1 – 121.7 (Ph, Tp, CH₃CN), 106.5 (Tp), 106.2 (d, J_{CP} = 2.1 Hz, Tp), 34.6 (d, ¹ J_{CP} = 18.6 Hz, CH), 29.1 (CH₂), 27.4 (d, J_{CP} = 9.7 Hz, CH₂), 26.3 (CH₂), 3.9 (CH₃CN).

³¹P NMR (δ, CD₃CN, 20°C): 38.8.

RuTp(PPh₃)(py)Cl (14e)

Zu einer Lösung von **12a** (100 mg, 0.15 mmol) in Toluol wurde Pyridin (63 μ L, 0.75 mmol) zugegeben und die Reakionslösung für 8 h auf Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt und das Produkt durch Zugabe von Et₂O und Petrolether gefällt. Der gelbe Rückstand wurde abfiltiert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 48 mg (46 %).

Alternative Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von **12a** (100 mg, 0.15 mmol) in Toluol wurde Pyridin (63 μ L, 0.75 mmol) und Zinkpulver (Üs) zugegeben und die Reaktionslösung für 1h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Zink wurde abfiltriert. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt und das Produkt durch Zugabe von Et₂O und Petrolether gefällt. Der hellgelbe Rückstand wurde abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 102 mg (98 %); $C_{32}H_{30}BCIN_7PRu$ (MG: 691.11 g/mol): C, 55.63; H, 4.38; N, 14.19. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.78 (d, J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, py), 7.99 (t, J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, py), 7.89 – 6.73 (m, 22H, Ph, Tp, py), 6.63 (d, J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, Tp), 6.18 – 6.12 (m, 1H, Tp), 5.92 (dd, J_{1HH} = 2.2 Hz, J_{2HH} = 2.3Hz, 1H, Tp), 5.80 (dd, J_{1HH} = 2.3 Hz, J_{2HH} = 2.3Hz, 1H, Tp). ¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 156.4 (py), 146.4 (Tp), 141.9 (Tp), 140.1 (Tp), 137.5 – 127.5 (Ph,

Tp, py), 125.5 (py), 105.8 (Tp), 105.4 (Tp).

³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 54.7.

5.2. Phosphinoaminkomplexe

5.2.1. Mono-Phosphinoaminkomplexe

$[RuCp(PPh_2NHPh)(CH_3CN)_2]PF_6$ (2a)



Zu einer Lösung von $[RuCp(CH_3CN)_3]PF_6$ (1) (300 mg, 0.69 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde PPh₂NHPh (211 mg, 0.76 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 2h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 1mL eingeengt und durch Zugabe von 5 mL Et₂O wurde ein gelber Feststoff erhalten, welcher abfiltriert, mit Et₂O (3 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 426 mg (92%); C₂₇H₂₇F₆N₃P₂Ru (MG: 670.54 g/mol): C, 48.36; H, 4.06; N, 6.27.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 7.84 - 7.35 (m, 10H, Ph), 7.23 - 7.00 (m, 2H, NH*Ph*), 6.95 - 6.73 (m, 3H, NH*Ph*), 6.43 (d, ${}^{2}J_{HP}$ = 8.4 Hz, 1H, NHPh), 4.49 (5H, Cp), 2.28 (d, J_{HP} = 1.3 Hz, 6H, CH₃CN).

¹³C{¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 143.7 (d, J_{CP} = 3.2 Hz, NPh¹), 135.7 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 46.2 Hz, Ph¹), 131.6 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 12 Hz, Ph^{2.6}), 130.2 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 128.4 (NPh^{3.5}), 128.4 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 10.1 Hz, Ph^{3.5}), 127.9 (CH₃CN), 120.2 (d, J_{CP} = 1.2 Hz, NPh⁴), 118.9 (dd, J_{CP} = J_{CP} = 6.0 Hz, NPh^{2.6}), 77.2 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Cp), 2.6 (CH₃CN).

³¹P{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 81.2 (PPh₂), -144.1 (¹J_{FP} = 709.6 Hz, PF₆).

[RuCp(PPh₂NHPrⁿ)(CH₃CN)₂]PF₆ (2b)



Dieser Komplex wurde analog zu **2a** mit **1** (300 mg, 0.69 mmol) und PPh₂NHPrⁿ (185 mg, 0.76 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 421 mg (95%); C₂₄H₂₉F₆N₃P₂Ru (MG: 636.52 g/mol): C, 45.29; H, 4.59; N, 6.60.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.69 - 7.42 (m, 10H, Ph), 4.43 (s, 5H, Cp), 2.85 - 2.66 (m, 2H, Prⁿ), 2.50 - 2.32 (m, 1H, NHPrⁿ), 2.20 (d, J_{HP} = 1.4 Hz, 6H, CH₃CN), 1.51 -1.30 (m, 2H, Prⁿ), 0.80 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, Prⁿ).

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 136.1 (d, ¹*J_{CP}* = 48.7 Hz, Ph¹), 131.6 (d, ²*J_{CP}* = 11.9 Hz, Ph^{2.6}), 130.0 (d, ⁴*J_{CP}* = 1.9 Hz, Ph⁴), 128.2 (d, ³*J_{CP}* = 10.0 Hz, Ph^{3.5}), 126.7 (CH₃CN), 76.6 (d, *J_{CP}* = 2.3 Hz, Cp), 45.8 (d, *J_{CP}* = 8.0 Hz, CH₂), 24.9 (d, *J_{CP}* = 5.8 Hz, CH₂), 11.0 (CH₃), 3.7 (CH₃CN). ³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 86.0 (PPh₂), -143.0 (¹*J_{FP}* = 708.3 Hz, PF₆).

[RuCp(PPh₂NHBu^t)(CH₃CN)₂]PF₆ (2c)



Dieser Komplex wurde analog zu **2a** mit **1** (350 mg, 0.806 mmol) und PPh₂NHBu^t (228 mg, 0.886 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 450 mg (86%); C₂₅H₃₁F₆N₃P₂Ru (MG: 650.48 g/mol): C, 46.16; H, 4.80; N, 6.46.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 7.94 - 7.74 (m, 4H, Ph), 7.61 - 7.41 (m, 6H, Ph), 4.35 (5H, Cp), 2.85 (d, ${}^{2}J_{HP}$ = 14.5 Hz, 1H, NHBu^t), 2.33 (d, J_{HP} = 1.5 Hz, 6H, CH₃CN), 1.10 (9H, Bu^t).

¹³C{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 138.0 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 47.8 Hz, Ph¹), 132.1 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 12 Hz, Ph^{2.6}), 129.8 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 127.9 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 10.1 Hz, Ph^{3.5}), 126.3 (CH₃CN), 76.7 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, Cp), 54.6 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 12 Hz, Bu^t), 31.4 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 3.7 Hz, Bu^t), 2.7 (d, J_{CP} = 0.9 Hz, CH₃CN). ³¹P{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 74.5 (PPh₂), -144.2 (${}^{1}J_{FP}$ = 669.3 Hz, PF₆).

$[RuCp(PPh_2NEt_2)(CH_3CN)_2]PF_6$ (2d)



Dieser Komplex wurde analog zu **2a** mit **1** (300 mg, 0.69 mmol) und PPh₂NEt₂ (179 mg, 0.69 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 416 mg (93%); $C_{25}H_{31}F_6N_3P_2Ru$ (MG: 650..55 g/mol): C, 46.16; H, 4.80; N, 6.46. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.61 - 7.30 (m, 10H, Ph), 4.26 (s, 5H, Cp), 3.42 - 3.20 (m, 4H, Et), 2.22 (6H, CH₃CN), 0.96 (t, J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, Et).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 137.4 (d, ¹J_{CP} = 46.0 Hz, Ph¹), 131.4 (d, ²J_{CP} = 11.5 Hz, Ph^{2.6}), 129.7 (d, ⁴J_{CP} = 1.9 Hz, Ph⁴), 128.0 (d, ³J_{CP} = 9.6 Hz, Ph^{3.5}), 127.3 (CH₃CN), 77.4 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Cp), 42.4 (d, J_{CP} = 6.5 Hz, CH₂), 13.6 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, CH₃), 3.7 (CH₃CN).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 102.1 (PPh₂), -143.0 (¹J_{FP} = 711.8 Hz, PF₆).

$[RuCp(PPh_2NC_5H_{10})(CH_3CN)_2]PF_6 (2e)$



Dieser Komplex wurde analog zu 2a mit 1 (374 mg, 0.86 mmol) und PPh₂NC₅H₁₀ (232 mg, 0.86 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 500 mg (88%); C₂₆H₃₁F₆N₃P₂Ru (MG: 662.56 g/mol): C, 47.13; H, 4.72; N, 6.34.

¹H NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 7.66 - 7.26 (m, 10H, Ph), 4.23 (s, 5H, Cp), 3.30 - 3.01 (m, 4H, NC₅H₁₀), 2.20 (d, J_{HP} = 1.0 Hz, 6H, CH₃CN), 1.72 -1.36 (m, 6H, NC₅H₁₀).

³¹P{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 98.8 (PPh₂), -143.0 (¹J_{FP} = 710.5 Hz, PF₆).

 $[RuCp(\eta^{4}-C_{4}H_{3}(Ph)_{2}-PPh_{2}-\kappa^{1}-(N)-NPh)]PF_{6} (3a)$



Zu einer Lösung von **2a** (160 mg, 0.239 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wurde HC=CPh (65.5 μ L, 0.598 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 2h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde ein roter Festsoff erhalten, der mit Et₂O (3 x 5mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie über neutralem Al₂O₃ gereingt, Laufmittel: CH₃CN.

Ausbeute: 116 mg (61%); C₃₉H₃₃F₆NP₂Ru (MG: 792.70 g/mol): C, 59.09; H, 4.20; N, 1.77.

¹H NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 8.48 - 6.51 (m, 25 H, Ph, N*Ph*), 7.26 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 10.9 Hz, 1H, H³), 5.48 (5H, Cp), 4.81 (d, ${}^{2}J_{HP}$ = 15.8 Hz, 1H, H¹), 4.47 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 10.9 Hz, 1H, H⁴).

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C):144.2 (NPh¹), 140.1-126.8 (Ph, NPh^{3,5}), 122.2 (d, J_{CP} = 11.3 Hz, NPh⁴), 120.9 (NPh^{2,6}), 114.2 (C²), 90.6 (C³), 87.7 (Cp), 81.7 (C⁴), 29.1 (d, ¹J_{CP} = 110.0 Hz, C¹). ³¹P{¹H} NMR (δ, Aceton-d₆, 20°C): 46.2 (PPh₂), -144.1 (¹J_{FP} = 707.2 Hz, PF₆).

$[RuCp(\eta^{4}-C_{4}H_{3}(n-Bu)_{2}-PPh_{2}-\kappa^{1}-(N)-NPh)]PF_{6}$ (3b)



Dieser Komplex wurde analog zu **3a** mit **2a** (150 mg, 0.224 mmol) und 1- Hexin (64.3 μ L, 0.559 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 74 mg (43%); C₃₅H₄₁F₆NP₂Ru (MG: 752.72 g/mol): C, 55.85; H, 5.49; N, 1.86.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂ 20°C):7.96 - 7.27 (m, 10H, Ph), 7.24 - 7.04 (m, 2H, N*Ph*), 6.93 - 6.62 (m, 3H, N*Ph*), 7.97.(d, ³J_{HH} = 10.7 Hz, 1H, H³), 5.30 (5H, Cp), 4.01 (d, ²J_{HP} = 15.3 Hz, 1H, H¹), 3.43 (m, 1H, H⁴), 2.71 - 2.30 (m, 2H), 2.26 - 2.04 (m, 2H), 2.02 - 1.76 (m, 2H), 1.68-1.38 (m, 4H), 1.36-1.12 (m, 2H), 1.03 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 0.85 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 145.1 (NPh¹), 134.6 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, Ph⁴), 134.2 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, Ph⁴), 131.2 (d, ²J_{CP} = 11.0 Hz, Ph^{2.6}), 131.0 (d, ²J_{CP} = 11.3 Hz, Ph^{2.6}), 130.1 (d, ³J_{CP} = 12.3 Hz, Ph^{3.5}), 129.3 (d, ³J_{CP} = 12.0 Hz, Ph^{3.5}), 129.3 (d, ¹J_{CP} = 50.0 Hz, Ph¹), 129.0 (NPh^{3.5}), 127.9 (d, ¹J_{CP} = 52.4 Hz, Ph¹), 121.7 (d, J_{CP} = 12.3 Hz, NPh⁴), 120.3 (N-Ph^{2.6}), 116.2 (C²), 94.0 (C³), 85.3 (Cp), 83.8 (C⁴), 43.0 (d, J_{CP} = 9 Hz, CH₂), 37.4 (CH₂), 35.5 (CH₂), 34.1 (CH₂), 28.4 (d, ¹J_{CP} = 111.8 Hz, C¹), 22.4 (CH₂), 21.9 (CH₂), 13.6 (CH₃), 13.5 (CH₃).

³¹P{¹H} NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 42.6 (PPh₂), -144.1 (¹J_{FP} = 708.4 Hz, PF₆).

 $[RuCp(\eta^{4}-C_{4}H_{3}(CH_{2}Ph)_{2}-PPh_{2}-\kappa^{1}-(N)-NPh)]PF_{6}(3c)$

$$H = CH_2Ph$$

Dieser Komplex wurde analog zu **3a** mit **2a** (160 mg, 0.239 mmol) und Benzylacetylen (74.3 µL, 0.598 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 108 mg (55%); C₄₁H₃₇F₆NP₂Ru (MG: 820.76 g/mol): C, 60.00; H, 4.54; N, 1.71.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂ 20°C): 8.12 - 6.55 (m, 25H, Ph, N*Ph*), 6.21 (d, ³*J*_{HH} = 9.7 Hz, 1H, H³), 5.44 (s, 5H, Cp), 4.25 (d, ²*J*_{HP} = 14.0 Hz, 1H, H¹), 3.91 - 3.43 (m, 5H, CH₂, H⁴).

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 145.1 (NPh¹), 140.0 - 126.6 (Ph, NPh^{3.5}), 121.7 (d, J_{CP} = 13.2 Hz, NPh⁴),120.4 (NPh^{2.6}), 114.9 (C²), 94.1 (C³), 85.7 (Cp), 83.0 (C⁴), 48.0 (d, J_{CP} = 9.5 Hz, CH₂), 42.9 (CH₂), 28.3 (d, ¹ J_{CP} = 112.5 Hz, C¹).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 44.2 (PPh₂), -144.6 (¹J_{FP} = 701.9 Hz, PF₆).

$[RuCp(\eta^4-C_4H_3(CH_2)_3-PPh_2-\kappa^1-(N)-NPh)]PF_6$ (4a)



Dieser Komplex wurde analog zu **3a** mit **2a** (300 mg, 0.447 mmol) und 1,6-Heptadiin (61.5 μ L, 0.537 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 268 mg (88%); C₃₀H₂₉F₆NP₂Ru (MG: 680.57 g/mol): C, 52.95; H, 4.29; N, 2.06.

¹H NMR (δ , Aceton-d₆, 20°C): 8.07 - 7.42 (m, 10H, Ph), 7.12-7.01 (m, 2H, N*Ph*), 6.85 - 6.69 (m, 3H, N*Ph*), 5.53 (s, 5H, Cp), 5.42 (d, ²J_{HH} = 2.8 Hz, 1H, H⁴), 4.60 (d, ²J_{HP} = 16.4 Hz, 1H, H¹), 3.67 - 3.45 (m, 2H, CH₂), 2.65 - 2.45 (m, 2H, CH₂), 2.31 (d, ²J_{HH} = 2.8 Hz, 1H, H⁴), 1.41 - 1.15 (m, 2H, CH₂).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 144.1 (NPh ¹), 134.6 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, Ph⁴), 134.3 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, Ph⁴), 131.5 (d, ²J_{CP} = 10.8 Hz, Ph^{2.6}), 131.5 (d, ²J_{CP} = 10.8 Hz, Ph^{2.6}), 130.0 (d, ³J_{CP} = 12.4 Hz, Ph^{3.5}), 129.3 (d, ³J_{CP} = 11.7 Hz, Ph^{3.5}), 128.9 (NPh^{3.5}), 128.5 (d, ¹J_{CP} = 70.4 Hz, Ph¹), 126.8 (d, ¹J_{CP} = 92.6 Hz, Ph¹), 121.6 (d, J_{CP} = 12.7 Hz, NPh⁴), 120.2 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, NPh^{2.6}), 114.4 (d, ²J_{CP} = 1.6 Hz, C²), 85.7 (Cp), 80.5 (C³), 52.4 (C⁴), 40.0 (d, J_{CP} = 8.8 Hz, CH₂), 38.6 (CH₂), 25.0 (d, ¹J_{CP} = 113.5 Hz, C¹), 22.1 (CH₂).

³¹P{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 42.9 (PPh₂), -144.4 (¹J_{FP} = 719.5 Hz, PF₆).

$[RuCp(\eta^{4}-C_{4}H_{3}(CH_{2})_{4}-PPh_{2}-\kappa^{1}-(N)-NPh)]PF_{6}$ (4b)



Dieser Komplex wurde analog zu **3a** mit **2a** (150 mg, 0.224 mmol) und 1,7-Octadiin (35.7 μ L, 0.269 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 96 mg (62%); C₃₁H₃₁F₆NP₂Ru (MG: 694:60 g/mol): C, 53.61; H, 4.50; N, 2.02.

¹H NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 7.95 - 7.33 (m, 10H, Ph), 7.16 - 6.97 (m, 2H, N*Ph*), 6.90 - 6.68 (m, 3H, N*Ph*), 5.40 (s, 5H, Cp), 5.12 (d, ²J_{HH} = 3.3 Hz, 1H, H⁴), 4.01 (d, ²J_{HP} = 13.3 Hz, 1H, H¹), 3.37 - 3.15 (m, 1H, CH₂), 2.74 - 2.23 (m, 2H, CH₂), 2.05 (d, ²J_{HH} = 2.5 Hz, 1H, H⁴), 1.98 - 1.52 (m, 4H, CH₂), 1.32 - 1.14 (m, 1H, CH₂).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 144.5 (NPh¹), 134.6 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, Ph⁴), 134.2 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, Ph⁴), 131.3 (d, ²J_{CP} = 11.1 Hz, Ph^{2.6}), 131.3 (d, ²J_{CP} = 11.4 Hz, Ph^{2.6}), 130.2 (d, ¹J_{CP} = 70.4 Hz, Ph¹), 130.0 (d, ³J_{CP} = 12.4 Hz, Ph^{3.5}), 129.3 (d, ³J_{CP} = 11.7 Hz, Ph^{3.5}), 128.9 (NPh^{3.5}), 128.6 (d, ¹J_{CP} = 68.1 Hz, Ph¹), 122.3 (d, J_{CP} = 11.4 Hz, NPh⁴), 120.7 (NPh^{2.6}), 115.0 (C²), 108.1 (d, ³J_{CP} = 2 Hz, C³), 87.5 (Cp), 54.5 (C⁴), 34.2 (d, J_{CP} = 3.9 Hz, CH₂), 34.1 (CH₂), 25.7 (d, ¹J_{CP} = 110.5 Hz, C¹), 22.1 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, CH₂), 21.5 (CH₂).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 48.9 (PPh₂), -144.4 (¹J_{FP} = 719.5 Hz, PF₆).

[RuCp(η³-(P,C,C)-PPh₂CH=C-(CH₂)₃-η¹-(C)-C=CH-NHPrⁿ)]PF₆ (5a)



Zu einer Lösung von **2b** (135 mg, 0.21 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wurde 1,6 - Heptadiin (26.7 μ L, 0.23 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 2h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 1mL eingeengt und durch Zugabe von 5 mL Et₂O wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten, welcher abfiltriert, mit Et₂O (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 99 mg (73%); C₂₇H₃₁F₆NP₂Ru (MG: 646.56 g/mol): C, 50.16; H, 4.83; N, 2.17.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.79 – 7.25 (m, 10 H, Ph), 5.05 (s, 5H, Cp), 4.30 – 4.09 (m, 1H, N*H*Prⁿ), 4.14 (d, ²*J_{HP}* = 5.4 Hz, 1H, H¹), 3.99 (d, *J_{HP}* = 7.6 Hz, 1H, H⁴), 3.37 – 3.20 (m, 1H), 2.97 – 2.66 (m, 3H), 2.62 - 2.39 (m, 2H), 2.36 – 2.17 (m, 1H), 2.09 – 1.86 (m, 1H), 1.46 – 1.08 (m, 2H), 0.77 (t, *J_{HH}* = 7.4, 3H).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 133.8 (d, ²J_{CP} = 11.5 Hz, Ph^{2.6}), 132.4 (d, ²J_{CP} = 12.3 Hz, Ph^{2.6}), 131.6 (d, ⁴J_{CP} = 3.4 Hz, Ph⁴), 129.9 (d, ³J_{CP} = 12.3 Hz, Ph^{3.5}), 129.1 (d, ³J_{CP} = 12.3 Hz, Ph^{3.5}), 122.1 (d, ¹J_{CP} = 52.1 Hz, Ph¹), 116.8 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, C³), 106.9 (d, J_{CP} = 6.1 Hz, C⁴), 82.1 (C²), 81.7 (Cp), 50.4 (CH₂), 41.6 (d, J_{CP} = 24.5 Hz, C¹), 37.1 (d, J_{CP} = 7.7 Hz, CH₂), 31.6 (CH₂), 22.6 (CH₂), 21.9 (CH₂), 11.8 (CH₃).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 9.3 (PPh₂), -142.9 (¹J_{FP} = 711.5 Hz, PF₆).

$[RuCp(\eta^{3}-(P,C,C)-PPh_{2}CH=C-(CH_{2})_{3}-\eta^{1}-(C)-C=CH-NEt_{2})]PF_{6}$ (5b)



Dieser Komplex wurde analog zu **5a** mit **2d** (100 mg, 0.15 mmol) und 1,6 - Heptadiin (19.5 μ L, 0.17 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 75 mg (76%); C₂₈H₃₃F₆NP₂Ru (MG: 660.58 g/mol): C, 50.91; H, 5.04; N, 2.12.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.68 – 7.41 (m, 10 H, Ph), 5.09 (s, 5H, Cp), 4.01 (d, ²J_{HP} = 4.7 Hz, 1H, H¹), 3.58 (d, J_{HP} = 5.7 Hz, 1H, H⁴), 3.01 – 2.86 (m, 2H), 2.82 – 2.51 (m, 6H), 2.39 – 2.27 (m, 2H), 0.96 (t, J_{HH} = 7.1, 6H).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 133.2 (d, ²J_{CP} = 11.9 Hz, Ph^{2.6}), 132.4 (d, ²J_{CP} = 12.3 Hz, Ph^{2.6}), 132.1 (d, ⁴J_{CP} = 3.5 Hz, Ph⁴), 131.6 (d, ⁴J_{CP} = 2.3 Hz, Ph⁴), 129.8 (d, ³J_{CP} = 11.5 Hz, Ph^{3.5}), 129.0 (d, ³J_{CP} = 11.9 Hz, Ph^{3.5}), 125.9 (d, ¹J_{CP} = 47.9 Hz, Ph¹), 117.8 (d, J_{CP} = 6.9 Hz, C⁴), 117.4 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, C³), 79.1 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, Cp), 75.8 (C²), 46.8 (CH₂), 40.8 (d, J_{CP} = 24.2 Hz, C¹), 36.0 (d, J_{CP} = 7.3 Hz, CH₂), 33.2 (CH₂), 23.1 (CH₂), 12.1 (CH₃).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 4.2 (PPh₂), -143.0 (¹J_{FP} = 710.8 Hz, PF₆).

$[RuCp(\eta^{3}-(P,C,C)-PPh_{2}CH=C-(CH_{2})_{3}-\eta^{1}-(C)-C=CH-NC_{5}H_{10})]PF_{6}$ (5c)



Dieser Komplex wurde analog zu **5a** mit **2e** (105 mg, 0.16 mmol) und 1,6 - Heptadiin (19 μ L, 0.17 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 74 mg (69%); C₂₉H₃₃F₆NP₂Ru (MG: 672.59 g/mol): C, 51.79; H, 4.95; N, 2.08.

Synthese der Komplexe

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.72 – 7.31 (m, 10 H, Ph), 5.14 (s, 5H, Cp), 4.03 (d, ²J_{HP} = 4.7 Hz, 1H, H¹), 3.30 (d, J_{HP} = 5.7 Hz, 1H, H⁴), 3.24 – 3.09 (m, 1H), 2.99 – 2.64 (m, 5H), 2.39 - 2.13 (m, 4H), 1.63 – 1.37 (m, 6H).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 133.6 (d, ²J_{CP} = 11.9 Hz, Ph^{2,6}), 132.2 (d, ²J_{CP} = 12.3 Hz, Ph^{2,6}), 132.2 (d, ⁴J_{CP} = 3.3 Hz, Ph⁴), 131.4 131.6 (d, ⁴J_{CP} = 3.4 Hz, Ph⁴), 129.7 (d, ³J_{CP} = 12.3 Hz, Ph^{3,5}), 129.7 (d, ³J_{CP} = 12.3 Hz, Ph^{3,5}), 129.0 (d, ³J_{CP} = 12.3 Hz, Ph^{3,5}), 126.5 (d, ¹J_{CP} = 50.6 Hz, Ph¹), 117.8 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, C³), 116.8 (d, J_{CP} = 5.8 Hz, C⁴), 79.1 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, Cp), 76.1 (C²), 52.4 (CH₂), 41.3 (d, J_{CP} = 24.2 Hz, C¹), 35.7 (d, J_{CP} = 6.9 Hz, CH₂), 33.3 (CH₂), 24.9 (CH₂), 23.2 (CH₂), 23.1 (CH₂).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 8.1 (PPh₂), -142.9 (¹J_{FP} = 710.8 Hz, PF₆).

Reaktion von 2d mit 1,7-Octadiin in CD_2CI_2 . Bildung von [RuCp(η^3 -(P,C,C-PPh₂-CH-C(CH₂)₄- η^2 -(C,C)-CCHNEt₂]PF₆ (5d) und [RuCp(η^1 -(P)-PPh₂-CH=C(CH₂)₄- η^3 -(C,C,N)-CCHNEt₂]PF₆ (6e).



2d (30 mg, 0.05 mmol) wurde in einem 5mm NMR Rohr in CD_2Cl_2 (0.5 mL) gelöst und 1,7-Octadiin (6.1 μ L, 0.05 mmol) zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ¹H und ³¹P{¹H} NMR Spektroskopie verfolgt. Nach 20 min bildeten sich **5d** und **6e** im Verhältnis von etwa 3:1. Nach 5h lagen die beiden Produkte im Verhältnis 1:6 vor. Wegen Überlappung der Spektren konnten nur die charakteristischen Signale von **5d** eindeutig zugeordnet werden.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 5.10 (s, 5H, Cp), 3.53 (d, ²J_{HP} = 4.7 Hz, 1H, H¹), 2.90 (d, J_{HP} = 7.6 Hz, 1H, H⁴), 0.83 (t, J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, Et). ³¹P{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 3.3 (PPh₂), -143.0 (¹J_{FP} = 710.8 Hz, PF₆). Nach Erwärmen der Lösung auf 50°C für 8h, wandelte sich **5d** vollständig in **6e** um.

Reaktion von 2e mit 1,7-Octadiin in CD_2CI_2 . Bildung von [RuCp(η^3 -(P,C,C-PPh₂-CH-C(CH₂)₄- η^2 -(C,C)-CCHNEt₂]PF₆ (5e) und [RuCp(η^1 -(P)-PPh₂-CH=C(CH₂)₄- η^3 -(C,C,N)-CCHNEt₂]PF₆ (6f).



2e (34 mg, 0.05 mmol) wurde in einem 5mm NMR Rohr in CD_2Cl_2 (0.5 mL) gelöst und 1,7-Octadiin (6.1 μ L, 0.05 mmol) zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ¹H und ³¹P{¹H} NMR Spektroskopie verfolgt. Nach 30 min bildeten sich **5e** und **6f** im Verhältnis von etwa 8:1. Nach 5h lagen die beiden Produkte im Verhältnis 3:1 vor. Wegen Überlappung der Spektren konnten nur die charakteristischen Signale von **5e** eindeutig zugeordnet werden.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 5.20 (s, 5H, Cp), 3.51 (d, ²J_{HP} = 5.1 Hz, 1H, H¹), 2.62 (d, J_{HP} = 7.0 Hz, 1H, H⁴). ³¹P{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.9 (PPh₂), -142.9 (¹J_{FP} = 710.8 Hz, PF₆). Nach Erwärmen der Lösung auf 50°C für 8h, wandelte sich **5e** vollständig in **6f** um.

$[RuCp(\eta^{1}-(P)-PPh_{2}CH=C-(CH_{2})_{3}-\eta^{3}-(C,C,N)-C=CH-NHPr^{n})]PF_{6}$ (6a)



5a (50 mg, 0.08 mmol) wurden in Nitromethan gelöst und die Reaktionslösung 3h auf 90°C erhitzt. Die Lösung wurde auf 1mL eingeengt und durch Zugabe von 5 mL Et₂O wurde ein gelboranger Feststoff erhalten, welcher abfiltriert, mit Et₂O (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 37 mg (73%); C₂₇H₃₁F₆NP₂Ru (MG: 646.56 g/mol): C, 50.16; H, 4.83; N, 2.17.

¹H NMR (δ, CD₃NO₂, 20°C): 8.01 – 7.87 (m, 2H, Ph), 7.68 – 7.45 (m, 6H, Ph), 7.33 – 7.18 (m, 2H, Ph), 6.02 (1H, H⁴), 5.98 (d, J_{HP} = 10.1 Hz, 1H, H¹), 4.85 (s, 5H, Cp), 3.06 – 2.89 (m, 1H), 2.86 – 2.40 (m, 5H), 2.21 – 2.00 (m, 2H), 1.47 – 1.11 (m, 2H), 0.59 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 3H). Das NH Proton konnte nicht detektiert werden.

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 170.1 (d, J_{CP} = 29.1 Hz, C³), 136.4 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 52.1 Hz, Ph¹), 134.2 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 11.5 Hz, Ph^{2.6}), 131.3 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 131.2 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 41.4 Hz, Ph¹), 130.4 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 11.1 Hz, Ph^{2.6}), 130.0 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.7 Hz, Ph⁴), 128.8 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 10.4 Hz, Ph^{3.5}), 128.7 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 11.1 Hz, Ph^{3.5}), 111.9 (d, J_{CP} = 47.2 Hz, C¹), 85.8 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, C²), 81.3 (d, J_{CP} = 1.9 Hz,

Cp), 74.4 (C⁴), 57.5 (CH₂), 35.6 (CH₂), 28.9 (d, J_{CP} = 19.2 Hz, CH₂), 25.2 (CH₂), 24.1 (CH₂), 9.6 (CH₃). ³¹P{¹H} NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 70.3 (PPh₂), -143.2 (¹ J_{FP} = 707.4 Hz, PF₆).

$[RuCp(\eta^{1}-(P)-PPh_{2}CH=C-(CH_{2})_{3}-\eta^{3}-(C,C,N)-C=CH-NEt_{2})]PF_{6} (6b)$



Dieser Komplex wurde analog zu 6a mit 5b (50 mg, 0.08 mmol) als Ausgangsverbindung hergestellt.

Ausbeute: 45 mg (85%); C₂₈H₃₃F₆NP₂Ru (MG: 660.58 g/mol): C, 50.91; H, 5.04; N, 2.12.

¹H NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 8.08 – 7.88 (m, 2H, Ph), 7.73 – 7.34 (m, 6H, Ph), 7.33 – 7.16 (m, 2H, Ph), 6.35 (d, J_{HP} = 9.8 Hz, 1H, H¹), 6.03 (1H, H⁴), 4.76 (s, 5H, Cp), 3.72 – 3.51 (m, 1H), 3.03 – 2.44 (m, 4H), 2.27 – 1.84 (m, 5H), 1.21 (t, J_{HH} = 7.1 Hz, 3H), 0.81 (t, J_{HH} = 7.1 Hz, 3H).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 172.0 (d, $J_{CP} = 27.2$ Hz, C³), 137.5 (d, ${}^{1}J_{CP} = 54.4$ Hz, Ph¹), 134.0 (d, ${}^{2}J_{CP} = 12.3$ Hz, Ph^{2.6}), 131.6 (d, ${}^{1}J_{CP} = 47.2$ Hz, Ph¹), 131.3 (d, ${}^{4}J_{CP} = 2.3$ Hz, Ph⁴), 130.4 (d, ${}^{2}J_{CP} = 10.7$ Hz, Ph^{2.6}), 129.9 (d, ${}^{4}J_{CP} = 2.3$ Hz, Ph⁴), 128.7 (d, ${}^{3}J_{CP} = 10.0$ Hz, Ph^{3.5}), 128.6 (d, ${}^{3}J_{CP} = 10.7$ Hz, Ph^{3.5}), 117.4 (d, $J_{CP} = 47.9$ Hz, C¹), 91.3 (d, $J_{CP} = 3.1$ Hz, C²), 82.2 (d, $J_{CP} = 1.9$ Hz, Cp), 79.1 (d, $J_{CP} = 1.5$ Hz, C⁴), 58.3 (CH₂), 44.1 (d, $J_{CP} = 8.8$ Hz, CH₂), 38.4 (CH₂), 28.8 (d, $J_{CP} = 19.6$ Hz, CH₂), 25.1 (CH₂), 13.8 (CH₃), 12.1 (CH₃).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₃NO₂, 20°C): 74.1 (PPh₂), -143.3 (¹J_{FP} = 707.1 Hz, PF₆).

$[RuCp(\eta^{1}-(P)-PPh_{2}CH=C-(CH_{2})_{3}-\eta^{3}-(C,C,N)-C=CH-NC_{5}H_{10})]PF_{6}$ (6c)



Dieser Komplex wurde analog zu 6a mit 5c (50 mg, 0.07 mmol) als Ausgangsverbindung hergestellt.

Ausbeute: 38 mg (81%); C₂₉H₃₃F₆NP₂Ru (MG: 672.59 g/mol): C, 51.79; H, 4.95; N, 2.08.

¹H NMR (δ , CD₃NO₂, 20°C): 8.06 – 7.89 (m, 2H, Ph), 7.68 – 7.32 (m, 6H, Ph), 7.30 – 7.14 (m, 2H, Ph), 6.33 (d, J_{HP} = 9.8 Hz, 1H, H¹), 6.12 (1H, H⁴), 4.73 (s, 5H, Cp), 3.39 – 3.05 (m, 2H), 2.99 – 0.96 (m, 14H).

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₃NO₂, 20°C): 171.7 (d, J_{CP} = 28.0 Hz, C³), 137.8 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 54.1 Hz, Ph¹), 134.1 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 11.9 Hz, Ph^{2.6}), 131.9 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 44.9 Hz, Ph¹), 131.2 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 130.3 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 10.7 Hz, Ph^{2.6}), 129.8 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 128.9 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 10.0 Hz, Ph^{3.5}), 128.6 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 10.4 Hz, Ph^{3.5}), 117.3 (d, J_{CP} = 47.9 Hz, C¹), 91.5 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, C²), 82.3 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, Cp), 79.0 (C⁴), 68.0 (CH₂), 52.6 (d, J_{CP} = 7.7 Hz, CH₂), 38.1 (CH₂), 28.9 (d, J_{CP} = 19.9 Hz, CH₂), 27.3 (CH₂), 24.8 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, CH₂), 22.3 (CH₂).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₃NO₂, 20°C): 73.3 (PPh₂), -143.2 (¹J_{FP} = 707.1 Hz, PF₆).

$[RuCp(\eta^{1}-(P)-PPh_{2}CH=C-(CH_{2})_{4}-\eta^{3}-(C,C,N)-C=CH-NHPr^{n})]PF_{6} (6d)$



Zu einer Lösung von **2b** (100 mg, 0.16 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde 1,7-Octadiin (21.9 μ L, 0.17 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 12h auf Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde auf 1mL eingeengt und durch Zugabe von 5 mL Et₂O wurde ein gelber Feststoff erhalten, der mit Et₂O (3 x 5mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 82 mg (78%); C₂₈H₃₃F₆NP₂Ru (MG: 660.58 g/mol): C, 50.91; H, 5.04; N, 2.12.

¹H NMR (δ , CD₂cl₂, 20°C): 7.92 – 7.76 (m, 2H, Ph), 7.68 – 7.40 (m, 6H, Ph), 7.37 – 7.20 (m, 2H, Ph), 6.17 (d, J_{HP} = 7.1 Hz, 1H, H⁴), 5.95 (d, ² J_{HP} = 10.1 Hz, 1H, H¹), 4.78 (s, 5H, Cp), 3.16 – 2.88 (m, 2H), 2.84 – 2.62 (m, 1H), 2.47 – 2.07 (m, 4H), 1.94 – 1.61 (m, 2H), 1.57 – 1.23 (m, 3H), 0.72 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 3H).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 165.8 (d, J_{CP} = 26.5 Hz, C³), 136.5 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 52.5 Hz, Ph¹), 134.1 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 11.9 Hz, Ph^{2.6}), 131.8 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 130.9 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 48.7 Hz, Ph¹), 130.4 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 130.3 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 11.5 Hz, Ph^{2.6}), 129.2 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 10.4 Hz, Ph^{3.5}), 129.0 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 10.7 Hz, Ph^{3.5}), 119.9 (d, J_{CP} = 46.0 Hz, C¹), 84.2 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, C²), 81.8 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, Cp), 72.0 (C⁴), 57.6 (CH₂), 41.1 (CH₂), 35.7 (d, J_{CP} = 20.3 Hz, CH₂), 29.1 (CH₂), 27.7 (CH₂), 24.7 (CH₂), 10.4 (CH₃).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 73.8 (PPh₂), -142.9 (¹J_{FP} = 711.2 Hz, PF₆).

 $[RuCp(\eta^{1}-(P)-PPh_{2}CH=C-(CH_{2})_{4}-\eta^{3}-(C,C,N)-C=CH-NEt_{2})]PF_{6} (6e)$



Dieser Komplex wurde analog zu 6d mit 2d (100 mg, 0.15 mmol) und 1,7-Octadiin (20.8 μ L, 0.17 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 56 mg (55%); C₂₉H₃₅F₆NP₂Ru (MG: 674.61 g/mol): C, 51.63; H, 5.23; N, 2.08.

¹H NMR (δ , CD₂cl₂, 20°C): 7.96 – 7.79 (m, 2H, Ph), 7.66 – 7.39 (m, 6H, Ph), 7.34 – 7.18 (m, 2H, Ph), 6.21 (d, ²*J_{HP}* = 9.8 Hz, 1H, H¹), 6.06 (1H, H⁴), 4.69 (s, 5H, Cp), 3.78 – 3.57 (m, 1H), 3.28 – 3.12 (m, 1H), 2.72 – 2.40 (m, 2H), 2.34 – 1.68 (m, 8H), 1.22 (t, *J_{HH}* = 7.0 Hz, 3H), 0.89 (t, *J_{HH}* = 7.1 Hz, 3H).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 169.5 (d, $J_{CP} = 25.3$ Hz, C³), 137.8 (d, ${}^{1}J_{CP} = 54.1$ Hz, Ph¹), 134.1 (d, ${}^{2}J_{CP} = 12.3$ Hz, Ph^{2.6}), 131.8 (d, ${}^{4}J_{CP} = 2.3$ Hz, Ph⁴), 131.1 (d, ${}^{1}J_{CP} = 45.6$ Hz, Ph¹), 130.3 (d, ${}^{4}J_{CP} = 2.3$ Hz, Ph⁴), 130.3 (d, ${}^{2}J_{CP} = 10.7$ Hz, Ph^{2.6}), 129.0 (d, ${}^{3}J_{CP} = 10.3$ Hz, Ph^{3.5}), 122.5 (d, $J_{CP} = 48.0$ Hz, C¹), 90.8 (d, $J_{CP} = 2.7$ Hz, C²), 82.7 (d, $J_{CP} = 1.9$ Hz, Cp), 79.8 (C⁴), 58.4 (CH₂), 44.9 (CH₂), 43.8 (d, $J_{CP} = 6.5$ Hz, CH₂), 36.2 (d, $J_{CP} = 21.5$ Hz, CH₂), 29.9 (CH₂), 28.3 (CH₂), 14.2 (CH₃), 12.9 (CH₃).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 76.3 (PPh₂), -142.9 (¹J_{FP} = 710.8 Hz, PF₆).

[RuCp(η¹-(P)-PPh₂CH=C-(CH₂)₄-η³-(C,C,N)-C=CH-NC₅H₁₀)]PF₆ (6f)



Dieser Komplex wurde analog zu **6d** mit **2e** (100 mg, 0.15 mmol) und 1,7-Octadiin (20.8 μ L, 0.17 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 72 mg (70%); C₃₀H₃₅F₆NP₂Ru (MG: 686.62 g/mol): C, 52.48; H, 5.14; N, 2.04.

¹H NMR (δ , CD₂cl₂, 20°C): 8.00 – 7.77 (m, 2H, Ph), 7.72 – 7.36 (m, 6H, Ph), 7.33 – 7.14 (m, 2H, Ph), 6.18 (d, ²J_{HP} = 9.5 Hz, 1H, H¹), 6.14 (1H, H⁴), 4.68 (s, 5H, Cp), 3.41 – 3.07 (m, 3H), 2.66 – 2.40 (m, 1H), 2.38 – 1.51 (m, 11H), 1.43 – 0.99 (m, 3H).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 169.3 (d, J_{CP} = 25.7 Hz, C³), 138.1 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 53.7 Hz, Ph¹), 134.2 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 12.3 Hz, Ph^{2.6}), 131.7 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 131.3 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 45.6 Hz, Ph¹), 130.2 (d,

 ${}^{2}J_{CP}$ = 11.1 Hz, Ph^{2.6}), 130.1 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, Ph⁴), 129.2 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 10.0 Hz, Ph^{3.5}), 128.9 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 10.7 Hz, Ph^{3.5}), 122.2 (d, J_{CP} = 47.5 Hz, C¹), 91.0 (d, J_{CP} = 2.7 Hz, C²), 82.7 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, Cp), 77.2 (C⁴), 68.7 (CH₂), 44.6 (CH₂), 36.5 (d, J_{CP} = 21.5 Hz, CH₂), 30.0 (CH₂), 28.3 (CH₂), 27.9 (CH₂), 27.4 (CH₂), 22.7 (CH₂).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 76.2 (PPh₂), -142.9 (¹J_{FP} = 710.8 Hz, PF₆).

[RuCp(=C(NEt₂)-η²-(C,C)-C(CH₂)₄C-CH₂-(η¹-(P)-PPh₂]PF₆ (7a)



6b (96 mg, 0.15 mmol) wurde in Acetonitril gelöst und die Reaktionslösung über 12 h auf 90°C erhitzt. Die Lösung wurde auf 1mL eingeengt und durch Zugabe von Et_2O (5 mL) wurde ein hellbrauner Feststoff erhalten, welcher abfiltriert, mit Et_2O (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 70 mg (71%); C₂₈H₃₃F₆NP₂Ru (MG: 660.58 g/mol): C, 50.91; H, 5.04; N, 2.12.

¹H NMR (δ , CD₃CN, 20°C): 7.68 – 7.31 (m, 10H, Ph), 4.95 (s, 5H, Cp), 4.06 – 3.79 (m, 3H, CH₂, H¹), 3.77 – 3.47 (m, 3H, CH₂, H¹), 2.82 – 2.55 (m, 2H), 2.27 – 2.07 (m, 1H), 2.03 – 1.74 (m, 2H), 1.58 – 1.35 (m, 1H), 1.12 (t, J_{HH} = 7.3 Hz, 3H), 0.84 (t, J_{HH} = 7.3 Hz, 3H).

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₃CN, 20°C): 225.2 (d, $J_{CP} = 13.0$ Hz, C⁴), 137.5 (d, ${}^{1}J_{CP} = 46.8$ Hz, Ph¹), 132.4 (d, ${}^{2}J_{CP} = 12.3$ Hz, Ph^{2.6}), 131.3 (d, ${}^{1}J_{CP} = 36.0$ Hz, Ph¹), 131.0 (d, ${}^{2}J_{CP} = 11.5$ Hz, Ph^{2.6}), 130.9 (d, ${}^{4}J_{CP} = 3.1$ Hz, Ph⁴), 130.4 (d, ${}^{4}J_{CP} = 3.1$ Hz, Ph⁴), 128.9 (d, ${}^{3}J_{CP} = 10.7$ Hz, Ph^{3.5}), 128.6 (d, ${}^{3}J_{CP} = 10.7$ Hz, Ph^{3.5}), 83.3 (Cp), 73.8 (d, $J_{CP} = 16.1$ Hz, C²), 71.7 (d, $J_{CP} = 3.1$ Hz, C³), 51.7 (d, $J_{CP} = 26.8$ Hz, CH₂), 37.7 (d, $J_{CP} = 7.7$ Hz, CH₂), 37.0 (d, $J_{CP} = 35.3$ Hz, CH₂, C¹), 32.7 (CH₂), 22.5 (CH₂), 13.2 (CH₃), 12.4 (CH₃).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₃CN, 20°C): -34.3 (PPh₂), -143.1 (¹J_{FP} = 706.8 Hz, PF₆).

Isomerisierung von 5c zu 6c und [RuCp(=C(NC₅H₁₀)- η^2 -(C,C)-C(CH₂)₄C-CH₂-(η^1 -(P)-PPh₂]PF₆ (7b)



5c (30 mg, 0.04 mmol) wurde in einem 5mm NMR Rohr in CD₃CN (0.5 mL) gelöst und auf 90°C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ¹H und ³¹P{¹H} NMR Spektroskopie verfolgt. Nach 48 h bildeten sich **6c** und **7b** im Verhältnis von etwa 3:1. Wegen Überlappung der Spektren konnten nur die charakteristischen Signale von **7b** eindeutig zugeordnet werden.

¹H NMR (δ , CD₃CN, 20°C): 4.93 (s, 5H, Cp), 3.66 – 3.49 (m, 2H, H¹). ¹³C{¹H} NMR (δ , CD₃CN, 20°C): 222.9 (d, J_{CP} = 12.3 Hz, C⁴), 83.2 (Cp), 74.3 (d, J_{CP} = 16.9 Hz, C²), 71.2 (C³), 36.7 (d, J_{CP} = 35.3 Hz, CH₂, C¹). ³¹P{¹H} NMR (δ , CD₃CN, 20°C): -37.8 (PPh₂), -144.6 (¹ J_{FP} = 707.7 Hz, PF₆).

5.2.2. Bis-Phosphinoaminkomplexe

RuCp(PPh₂NHPh)₂Cl (11a)



Eine Suspension von CpRu(PPh₃)₂Cl (1.5 g, 2.01 mmol) und PPh₂NHPh (4.6 g, 15.5 mmol) in Toluol (15 mL) wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbleibende Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und das Produkt durch Zugabe von Petrolether gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.4 g (88%); C₄₁H₃₇ClN₂P₂Ru (MG: 756.23 g/mol): C, 65.12; H, 4.93; N, 3.70.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 7.56 – 7.09 (m, 20H, Ph), 6.84 (t, J_{HH} = 8.0 Hz, 4H, NH*Ph*), 6.59 (pt, J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, NH*Ph*), 6.33 (d, J_{HH} = 7.7 Hz, 4H, NH*Ph*), 6.17 (pt, ² J_{HP} = 6.6 Hz, 2H, N*H*Ph), 4.07 (s, 5H, Cp).

¹³C {¹H} NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 143.2 (t, $J_{CP} = 6.7$ Hz, NPh¹), 139.0 (t, ${}^{1}J_{CP} = 25.0$ Hz, Ph¹), 135.5 (t, ${}^{1}J_{CP} = 25.1$ Hz, Ph¹), 131.6 (t, ${}^{2}J_{CP} = 5.5$ Hz, Ph^{2.6}), 131.2 (t, ${}^{2}J_{CP} = 5.5$ Hz, Ph^{2.6}), 129.2 (d, ${}^{4}J_{CP} = 3.7$ Hz, Ph^{4.4}), 128.3 (NPh^{3.5}), 127.8 (t, ${}^{3}J_{CP} = 5.3$ Hz, Ph^{3.5}), 127.7 (t, ${}^{3}J_{CP} = 5.3$ Hz, Ph^{3.5}), 119.5 (2C, NPh⁴), 117.9 (t, $J_{CP} = 2.5$ Hz, NPh^{2.6}), 81.5 (t, $J_{CP} = 2.5$ Hz, Cp). ³¹P NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 71.9. ³¹P-HPDEC/MAS NMR (δ): 81.9, 76.9.

RuCp(PPh₂NHPrⁿ)₂CI (11b)

Dieser Komplex wurde analog zu **11a** mit CpRu(PPh₃)₂Cl (300 mg, 0.41 mmol) und PPh₂NHPr^{*n*} (603 mg, 2.5 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 256 mg (91%); C₃₅H₄₁ClN₂P₂Ru (MG: 688.19 g/mol): C, 61.09; H, 6.00; N, 4.07.

¹H NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 7.75 – 7.64 (m, 4H, Ph), 7.38 – 7.22 (m, 8H, Ph), 7.20 – 7.09 (m, 4H, Ph), 7.04 – 6.93 (m, 4H, Ph), 4.28 – 3.29 (m, 2H, N*H*Prⁿ), 4.14 (s, 5H, Cp), 2.52 – 2.36 (m, 2H, Prⁿ), 2.33 – 2.16 (m, 2H, Prⁿ), 1.52 – 1.33 (m, 4H, Prⁿ), 0.81 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 6H, Prⁿ).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 140.2 (t, ¹*J_{CP}* = 21.0 Hz, Ph¹), 137.8 (t, ¹*J_{CP}* = 28.3 Hz, Ph¹), 132.6 (t, ²*J_{CP}* = 5.3 Hz, Ph^{2.6}), 130.9 (t, ²*J_{CP}* = 5.8 Hz, Ph^{2.6}), 129.0 (Ph⁴), 128.3 (Ph⁴), 127.6 (t, ³*J_{CP}* = 4.8 Hz, Ph^{3.5}), 127.4 (t, ³*J_{CP}* = 4.8 Hz, Ph^{3.5}), 80.7 (t, *J_{CP}* = 2.5 Hz, Cp), 45.9 (t, ²*J_{CP}* = 5.8 Hz, CH₂), 24.6 (t, ³*J_{CP}* = 3.4 Hz, CH₂), 11.7 (CH₃).

³¹P NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 84.8.

RuCp(PPh₂NHBu^t)₂Br (11c)



Dieser Komplex wurde analog zu **11a** mit CpRu(COD)Br (200 mg, 0.56 mmol) und PPh₂NHBu^t (726 mg, 2.80 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 407 mg (95 %); C₃₇H₄₅BrN₂P₂Ru (MG: 760.69 g/mol): C, 58.42; H, 5.96; N, 3.68.

¹H NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 7.89 – 7.55 (m, 4H, Ph), 7.33 – 7.13 (m, 16H, Ph), 3.79 (s, 5H, Cp), 3.30 (pt, ${}^{2}J_{HP}$ = 5.7 Hz, 2H, NHBu^t), 0.93 (18H, Bu^t).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 142.0 (t, ¹*J_{CP}* = 23.0 Hz, 2C, Ph¹), 139.2 (t, ¹*J_{CP}* = 25.1 Hz, 2C, Ph¹), 132.4 (t, ²*J_{CP}* = 5.8 Hz, 4C, Ph^{2.6}), 132.0 (t, ²*J_{CP}* = 5.8 Hz, 4C, Ph^{2.6}), 128.6 (2C, Ph⁴), 128.3 (2C, Ph⁴), 127.2 (t, ³*J_{CP}* = 4.8 Hz, 4C, Ph^{3.5}), 126.8 (t, ³*J_{CP}* = 4.8 Hz, 4C, Ph^{3.5}), 81.1 (t, *J_{CP}* = 2.5 Hz, 5C, Cp), 54.9 (t, ²*J_{CP}* = 7.6 Hz, 2C, Bu¹), 32.0 (t, ³*J_{CP}* = 1.6 Hz, 6C, Bu¹).

³¹P NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 71.9.

RuTp(PPh₂NHPh)₂CI (12a)



Eine Suspension von RuTp(COD)CI (100 mg, 0.22 mmol) und PPh₂NHPh (133.3 mg, 0.480 mmol) in Toluol (5 mL) wurde für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbleibende Rückstand in CH_2CI_2 (2mL) gelöst und das Produkt durch Zugabe von Et₂O und Petrolether gefällt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 171 mg (86%); $C_{45}H_{42}BCIN_8P_2Ru$ (MG: 904.16 g/mol): C, 59.78; H, 4.68; N, 12.39. ¹H NMR (δ , C_6D_6 , 20°C): 8.32 (pt, ²J_{HP} = 7.3 Hz, 2H, NHPh), 7.75 – 6.71 (36H, Ph, NHPh, Tp), 5.71 (d, J = 1.6 Hz, 1H, Tp), 5.66 (dd, J₁ = J₂ = 2.2 Hz, 1H, Tp), 5.60 (dd, J₁ = J₂ = 1.9 Hz, 1H, Tp). ¹³C {¹H} NMR (δ , CDCI₃, 20°C): 147.7 (Tp), 143.9 (Tp), 142.6 (t, J_{CP} = 5.9 Hz, NPh¹), 136.0 (Tp), 137.3 (t, ¹J_{CP} = 21.1 Hz, Ph¹), 134.3 (Tp), 132.9 (t, ²J_{CP} = 5.0 Hz, Ph^{2.6}), 132 2 (t, ²J_{CP} = 5.0 Hz, Ph^{2.6}), 131 2 (t, ¹J_{CP} = 23.2 Hz, Ph^{1'}), 129.1 (Ph⁴), 128.8 (Ph^{4'}), 128.6 (NPh^{3.5}), 127.6 (t, ³J_{CP} = 4.6 Hz, Ph^{3.5}), 127.4 (t, ³J_{CP} = 5.3 Hz, Ph^{3.5'}), 119.9 (NPh⁴), 118.5 (NPh^{2.6}), 104.8 (Tp), 104.5 (Tp). ³¹P NMR (δ , C₆D₆, 20°C): 76.8.

³¹P-HPDEC/MAS NMR (δ): 62.8, 65.9.

RuTp(PPh₂NHPrⁿ)₂CI (12b)



Dieser Komplex wurde analog zu **12a** mit RuTp(COD)Cl (400 mg, 0.88 mmol) und PPh₂NHPrⁿ (642.3 mg, 2.64 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 664 mg (90%); C₃₉H₄₆BCIN₈P₂Ru (MG: 836.13 g/mol): C, 56.02; H, 5.55; N, 13.40.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 7.86 – 7.02 (m, 23H, Ph, Tp), 6.75 (d, J = 1.9 Hz, 2H, Tp), 5.75 (d, J = 1.9 Hz, 1H, Tp), 5.62 (dd, $J_1 = J_2 = 2.1$ Hz, 2H, Tp), 5.41 (dd, $J_1 = J_2 = 2.2$ Hz, 1H, Tp), 4.47 – 4.27 (m, 2H, NHPrⁿ), 2.91 – 2.74 (m, 2H, Prⁿ), 2.70 – 2.47 (m, 2H, Prⁿ), 1.78 – 1.54 (m, 4H, Prⁿ), 0.91 (t, $J_{HH} = 7.4$ Hz, 6H, Prⁿ).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 147.0 (Tp), 143.7 (Tp), 136.3 (t, ¹J_{CP} = 18.9 Hz, Ph¹), 135.4 (Tp), 134.9 (t, ¹J_{CP} = 13.1 Hz, Ph¹), 134.2 (Tp), 132.8 (t, ²J_{CP} = 4.6 Hz, Ph^{2.6}), 132.5 (t, ²J_{CP} = 4.6 Hz), 132.5 (t, ²

Ph^{2',6'}), 128.7 (Ph⁴), 128.5 (Ph^{4'}), 127.4 (t, ${}^{3}J_{CP}$ = 4.2 Hz, Ph^{3,5}), 127.1 (t, ${}^{3}J_{CP}$ = 4.2 Hz, Ph^{3',5'}), 104.6 (Tp), 104.4 (Tp), 46.8 (t, J_{CP} = 5.4 Hz, CH₂), 25.3 (t, J_{CP} = 3.1 Hz, CH₂), 11.9 (CH₃). ³¹P NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 88.3.

RuTp(PPh₂NHBu^t)₂CI (12c)



Dieser Komplex wurde analog zu **12a** mit RuTp(COD)Cl (100 mg, 0.22 mmol) und PPh₂NHBu^t (226.4 mg, 0.88 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 168 mg (88%); $C_{41}H_{50}BCIN_8P_2Ru$ (MG: 864.18 g/mol): C, 56.98; H, 5.83; N, 12.97. ¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 7.64 – 7.00 (m, 24H, Ph, Tp), 6.77 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H, Tp), 5.67 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, Tp), 5.55 (dd, *J*₁ = *J*₂ = 2.1 Hz, 2H, Tp), 5.35 (dd, *J*₁ = *J*₂ = 2.3 Hz, 1H, Tp), 3.87 (pt, ²*J*_{HP} = 7.4 Hz, 2H, NHBu^t), 1.20 (18H, Bu^t).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 147.0 (Tp), 144.1 (2C, Tp), 138.3 (t, ¹*J_{CP}* = 19.5 Hz, 2C, Ph¹), 136.5 (t, ¹*J_{CP}* = 23.2 Hz, 2C, Ph¹), 134.9 (Tp), 134.2 (2C, Tp), 133.2 (t, ²*J_{CP}* = 4.8 Hz, 4C, Ph^{2.6}), 133.0 (t, ²*J_{CP}* = 5.1 Hz, 4C, Ph^{2.6}), 128.6 (4C, Ph^{4.4}), 127.0 (t, ³*J_{CP}* = 4.6 Hz, 4C, Ph^{3.5}), 126.6 (t, ³*J_{CP}* = 4.4 Hz, 4C, Ph^{3.5}), 104.5 (2C, Tp), 104.4 (Tp), 55.3 (t, ²*J_{CP}* = 7.4 Hz, 2C, Bu^t), 32.0 (t, ³*J_{CP}* = 1.4 Hz, 6C, Bu^t).

³¹P NMR (δ, CDCl₃ 20°C): 82.6.

$RuCp(PPh_2NHPh)_2(\eta^1-OSO_2CF_3)$ (13)



Zu einer Lösung von **11a** (100 mg, 0.13 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde AgCF₃SO₃ (41 mg, 0.16 mmol) zugegeben und 2h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O wurde ein gelber Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 82 mg (72%); C₄₂H₃₇F₃N₂O₃P₂RuS (MG: 869.8 g/mol): C, 57.99; H, 4.29; N, 3.22.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 7.40 – 7.03 (m, 20H, Ph), 6.80 (t, J_{HH} = 7.8 Hz, 4H, NH*Ph*), 6.57 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, NH*Ph*), 6.28 (d, J_{HH} = 7.9 Hz, 4H, NH*Ph*), 5.49 (pt, ² J_{HP} = 8.0 Hz, 2H, NHPh), 4.20 (s, 5H, Cp).

¹³C {¹H} NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 142.2 (t, $J_{CP} = 6.2$ Hz, NPh¹), 137.0 (t, ${}^{1}J_{CP} = 26.0$ Hz, Ph¹), 134.3 (t, ${}^{1}J_{CP} = 24.6$ Hz, Ph¹), 131.3 (t, ${}^{2}J_{CP} = 5.8$ Hz, Ph^{2.6}), 131.0 (t, ${}^{2}J_{CP} = 6.0$ Hz, Ph^{2.6}), 129.9 (Ph⁴), 129.7 (Ph⁴), 128.4 (NPh^{3.5}), 128.3 (t, ${}^{3}J_{CP} = 5.1$ Hz, Ph^{3.5}), 128.3 (t, ${}^{3}J_{CP} = 5.3$ Hz, Ph^{3.5}), 119.8 (NPh⁴), 117.9 (t, $J_{CP} = 2.8$ Hz, NPh^{2.6}), 84.0 (Cp).

³¹P NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 77.3.

$[RuCp(\kappa^{2}(P,P)PPh_{2}NHC_{6}H_{4}PPh_{2})(NH_{2}Ph)]SbF_{6}(14)$



Zu einer Lösung von **11a** (100 mg, 0.13 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde AgSbF₆ (54.5 mg, 0.16 mmol) zugegeben und 2h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O wurde ein gelber Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 112 mg (90%); $C_{41}H_{37}F_6N_2P_2RuSb$ (MG: 956.5 g/mol): C, 51.48; H, 3.90; N, 2.93. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.93 – 6.29 (m, 29H, Ph), 5.64 (d, ²J_{HP} = 6.6 Hz, 1H, NH), 4.61 (s, 5H, Cp), 3.80 (d, J_{HP} = 11.2 Hz, 1H, NH₂Ph), 3.11 (d, J_{HP} = 10.7 Hz, 1H, NH₂Ph).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 148.9 (NHPh¹), 146.0 (NH₂Ph¹), 135.7 – 119.4 (Ph), 82.1 (Cp). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 103.1 (d, J_{PP} = 63.3 Hz), 48.5 (d, J_{PP} = 63.3 Hz).

$[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}Ph)N(Ph)PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPh)]CF_{3}SO_{3}(15a)$



Zu einer Lösung von **11a** (100 mg, 0.13 mmol) und Phenylacetylen (42.8 μ L, 0.39 mmol) in CH₂Cl₂ (5mL) wurde AgCF₃SO₃ (41 mg, 0.16 mmol) zugegeben und 12h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O und Petrolether wurde

ein dunkelgelber Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 76 mg (78%); C₅₀H₄₃F₃N₂O₃P₂RuS (MG: 972.0 g/mol): C, 61.74; H, 4.46; N, 2.86.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.85 – 6.62 (m, 31H), 6.28 (d, J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, NH*P*h), 6.11 (d, J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, NH*P*h), 5.53 (d, ² J_{HP} = 16.8 Hz, 1H, NHPh), 4.49 (5H, Cp), 4.14 (dd, J_{1HH} = 14.3 Hz, J_{2HP} = 4.0 Hz, 1H, CH₂Ph), 3.82 (dd, J_{1HH} = 14.3 Hz, J_{2HP} = 1.2 Hz, 1H, CH₂Ph).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 276.8 (dd, J_{1CP} = 32.2 Hz, J_{2CP} = 13.8 Hz, =C), 141.8 – 118.7 (Ph, NPh), 86.2 (Cp), 53.3 (d, J_{CP} = 11.5 Hz, CH₂).

³¹P NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 83.7 (d, J_{PP} = 36.0 Hz), 77.2 (d, J_{PP} = 36.0 Hz).

$[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}C_{6}H_{4}Me)N(Ph)PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPh)]CF_{3}SO_{3} (15b)$



Dieser Komplex wurde analog zu **15a** mit **11a** (150 mg, 0.20 mmol), *p*-Toluoylaceylen (75.4 μ L, 0.6 mmol) und AgCF₃SO₃ (61 mg, 0.24 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 119 mg (60%); $C_{51}H_{45}F_{3}N_{2}O_{2}P_{2}RuS$ (MG: 986.0 g/mol): C, 62.13; H, 4.60; N, 2.84. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.98 – 6.57 (m, 30H), 6.42 (d, ²J_{HP} = 13.1 Hz, 1H, NHPh), 6.21 (d, J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, NHPh), 6.15 (d, J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, NHPh), 4.46 (5H, Cp), 4.08 (dd, J_{1HH} = 14.3 Hz, J_{2HP} = 3.8 Hz, 1H, CH₂C₆H₄CH₃), 3.68 (d, J_{HH} = 14.3 Hz, 1H, CH₂C₆H₄CH₃), 2.41 (3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 277.0 (dd, J_{1CP} = 32.2 Hz, J_{2CP} = 13.8 Hz, =C), 141.5 – 118.7 (Ph), 86 2 (Cp), 52.8 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, CH₂), 20.9 (CH₃).

³¹P NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 83.6 (d, J_{PP} = 36.0 Hz), 77.9 (d, J_{PP} = 36.0 Hz).

$[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}Bu^{n})N(Ph)PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPh)]CF_{3}SO_{3}$ (15c)



Dieser Komplex wurde analog zu **15a** mit **11a** (150 mg, 0.20 mmol), 1-Hexin (68.9 μ L, 0.6 mmol) und AgCF₃SO₃ (61 mg, 0.24 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 102 mg (54%); C₄₈H₄₇F₃N₂O₃P₂RuS (MG: 952.0 g/mol): C, 60.50; H, 4.98; N, 2.94.

¹H NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 7.98 – 6.65 (m, 26H), 6.23 (d, J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, NH*Ph*), 6.13 (d, J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, NH*Ph*), 5.46 (d, ² J_{HP} = 16.7 Hz, 1H, N*H*Ph), 4.84 (5H, Cp), 2.88 – 2.53 (m, 2H), 1.94 – 1.62 (m, 1H), 1.60 – 1.34 (m, 1H), 1.33 – 1.06 (m, 4H), 0.95 – 0.74 (m, 3H).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 282.3 (dd, J_{1CP} = 33.0 Hz, J_{2CP} = 13.8 Hz, =C), 141.8 – 116.2 (Ph), 86.2 (Cp), 48.8 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, CH₂), 33.1 (CH₂), 21.8 (CH₂), 18.5 (CH₂), 13.8 (CH₃). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 81.9 (d, J_{PP} = 36.0 Hz), 77.6 (d, J_{PP} = 36.0 Hz).

$[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}Ph)N(Pr^{n})PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPr^{n})]CF_{3}SO_{3}(16a)$



Dieser Komplex wurde analog zu **15a** mit **11b** (100 mg, 0.15 mmol), Phenylacetylen (32 μ L, 0.29 mmol) und AgCF₃SO₃ (41.1 mg, 0.16 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Die Lösung wurde 3h bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 105 mg (77%); $C_{44}H_{47}F_3N_2P_2O_3RuS$ (MG: 903.94 g/mol): C, 58.46; H, 5.24; N, 3.10. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.88 – 6.82 (m, 25H, Ph), 4.27 (5H, Cp), 3.48 – 3.24 (m, 1H, CH₂Ph), 3.48 – 3.24 (m, 1H, CH₂Ph), 2.71 – 2.46 (m, 1H, Prⁿ), 2.43 – 2.2 (m, 1H, Prⁿ), 1.95 – 1.63 (m, 1H, Prⁿ), 1.59 – 1.32 (m, 1H, Prⁿ), 1.31 – 0.93 (m, 4H, Prⁿ), 0.81 (t, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, Prⁿ), 0.62 (t, J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, Prⁿ). Das NH Proton konnte nicht detektiert werden.

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 276.8 (dd, J_{CP} = 32.2 Hz, J_{CP} = 14.6 Hz, =C), 135.7 – 127.8 (Ph), 85.0 (Cp), 54.1 (CH₂), 51.5 (CH₂), 46.0 (CH₂), 24.8 (CH₂), 23.1 (CH₂), 11.0 (CH₃), 10.8 (CH₃). ³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 88.7 (d, J_{PP} = 37.2 Hz), 74.5 (d, J_{PP} = 37.2 Hz).

$[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}C_{6}H_{4}Me)N(Pr^{n})PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPr^{n})]CF_{3}SO_{3} (16b)$



Dieser Komplex wurde analog zu **15a** mit **11b** (100 mg, 0.15 mmol), *p*-Toluoylacetylen (36.8 μ L, 0.29 mmol) und AgCF₃SO₃ (41.1 mg, 0.16 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Ausbeute: 103 mg (75%); C₄₅H₄₉F₃N₂O₂P₂RuS (MG: 917.97 g/mol): C, 58.88; H, 5.39; N, 3.05. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.97 – 6.71 (m, 25H, Ph), 4.26 (5H, Cp), 3.84 – 3.55 (m, 1H, CH₂C₆H₄Me), 3.51 – 3.27 (m, 1H, CH₂C₆H₄Me), 2.89 – 2.69 (m, 1H, Prⁿ), 2.67 – 2.47 (m, 1H, Prⁿ), 2.46 – 2.22 (m, 1H, Prⁿ), 2.38 (3H, CH₃), 1.87 – 1.65 (1H, Prⁿ), 1.58 – 1.05 (m, 4H, Prⁿ), 0.81 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, Prⁿ), 0.60 (t, J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, Prⁿ). Das NH Proton konnte nicht detektiert werden. ¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 275.8 (dd, J_{CP} = 31.4 Hz, J_{CP} = 14.6 Hz, =C), 138.1 – 118.1 (Ph), 84.9 (Cp), 54.0 (d, J_{CP} = 3.2 Hz, CH₂), 51.0 (d, J_{CP} = 12.3 Hz, CH₂), 45.8 (d, J_{CP} = 10.0 Hz, CH₂), 24.3 (d, J_{CP} = 6.9 Hz, CH₂), 23.2 (CH₂), 20.8 (CH₃), 11.0 (CH₃), 10.8 (CH₃). ³¹P{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂ 20°C): 88.8 (d, J_{PP} = 37.2 Hz), 74.4 (d, J_{PP} = 37.2 Hz).

$[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}Bu^{n})N(Pr^{n})PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPr^{n})]CF_{3}SO_{3} (16c)$



Dieser Kompplex wurde analog zu **15a** mit **11b** (100 mg, 0.15 mmol), 1-Hexin (50.0 μ L, 0.44 mmol) und AgCF₃SO₃ (41.1 mg, 0.16 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 111 mg (84%); $C_{42}H_{51}F_{3}N_{2}O_{3}P_{2}RuS$ (MG: 883.95 g/mol): C, 57.07; H, 5.82; N, 3.17. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.98 – 6.91 (m, 20H, Ph), 4.72 (5H, Cp), 3.69 – 3.40 (m, 1H), 3.37 – 3.13 (m, 1H), 3.09 – 2.86 (m, 1H), 2.79 – 2.60 (m, 1H), 2.59 – 2.35 (m, 2H), 2.33 – 2.10 (m, 2H), 1.83 – 1.18 (m, 8H), 0.93 (t, J_{HH} = 7.0 Hz, 3H), 0.80 (t, J_{HH} = 7.3 Hz, 3H), 0.56 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 3H). Das NH Proton konnte nicht detektiert werden.

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 280.5 (dd, J_{CP} = 32.2 Hz, J_{CP} = 14.6 Hz, =C), 138.5 – 118.1 (Ph), 84.9 (Cp), 53.7 (CH₂), 46.4 (d, J_{CP} = 11.5 Hz, CH₂), 45.7 (d, J_{CP} = 10.5 Hz, CH₂), 31.8 (CH₂), 27.8 (CH₂), 24.2 (d, J_{CP} = 6.9 Hz, CH₂), 22.8 (CH₂), 22.3 (CH₂), 13.8 (CH₃), 10.9 (CH₃). ³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 88.4 (d, J_{PP} = 37.2 Hz), 72.2 (d, J_{PP} = 37.2 Hz).

$[RuCp(PPh_2NHPh)_2(=C_4H_6O)]CF_3SO_3 (17a)$



Zu einer Lösung von **11a** (100 mg, 0.13 mmol) und 3-Butin-1-ol (20 μ L, 0.45 mmol) in CH₂Cl₂ (5mL) wurde AgCF₃SO₃ (37.4 mg, 0.15 mmol) zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O und Petrolether wurde ein hellbrauner Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 85 mg (70%); $C_{46}H_{43}F_3N_2O_4P_2RuS$ (MG:939.93 g/mol): C, 58.78; H, 4.61; N, 2.98. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.59 – 7.27 (m, 20H, Ph), 6.97 (t, J_{HH} = 8.0 Hz, 4H, NHPh), 6.79 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, NHPh), 6.45 (d, J_{HH} = 7.7 Hz, 4H, NHPh), 6.42 (pt, ² J_{HP} = 7.6 Hz, 2H, NHPh), 4.85

(5H, Cp), 4.49 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 3.27 (t, J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, CH₂), 1.84 (q, J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 298.8 (t, J_{CP} = 13.3 Hz, =C), 141.5 (t, J_{CP} = 5.7 Hz, NPh¹),

136.2 (t, ${}^{1}J_{CP}$ = 27.5 Hz, Ph¹), 135.7 (t, ${}^{1}J_{CP}$ = 29.1 Hz, Ph¹), 131.2 – 128.4 (Ph), 121.2 (NPh⁴), 118.5 (t, J_{CP} = 2.8 Hz, NPh^{2.6}), 92.2 (t, J_{CP} = 1.8 Hz, Cp), 82.2 (CH₂), 59.5 (CH₂), 22.4 (CH₂). ³¹P{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 80.3.

$[RuCp(PPh_2NHPr^{n})_2(=C_4H_6O)]CF_3SO_3 (17b)$



Dieser Komplex wurde analog zu **17a** mit **11b** (100 mg, 0.15 mmol), 3-Butin-1-ol (109.7 μ L, 1.45 mmol), und AgCF₃SO₃ (41.1 mg, 0.16 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 88 mg (68%); C₄₀H₄₇F₃N₂O₄P₂RuS (MG:871.89 g/mol): C, 55.10; H, 5.43; N, 3.21.

¹H NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 7.98 – 7.23 (m, 20H, Ph), 4.83 (5H, Cp), 4.51 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 2H), 4.27 – 4.09 (m, 2H, NHPrⁿ), 3.75 (t, J_{HH} = 6.0 Hz, 2H), 2.85 (t, J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 2.62 – 2.33 (m, 7H), 1.74 – 1.58 (m, 1H), 1.58 – 1.39 (m, 2H), 0.87 (t, J_{HH} = 7.7 Hz, 6H).

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 297.8 (t, J_{CP} = 14.2 Hz, =C), 137.8 (t, ¹ J_{CP} = 28.0 Hz, Ph¹), 136.8 (t, ¹ J_{CP} = 29.5 Hz, Ph¹), 133.9 – 128.3 (Ph), 91.9 (Cp), 81.6 (CH₂), 58.9 (CH₂), 45.6 (t, J_{CP} = 5.0 Hz, CH₂), 24.6 (t, J_{CP} = 3.5 Hz, CH₂), 22.2 (CH₂), 11.3 (CH₃).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 87.3.

$[RuTp(PPh_2NHPh)_2(=C=CH(Bu^n)]SbF_6$ (18)



Zu einer Lösung von **12a** (150 mg, 0.16 mmol) and 1–Hexin (55 μ L, 0.48 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde AgSbF₆ (65.2 mg, 0.19 mmol) zugegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O und Petrolether wurde ein dunkelgelber Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 118 mg (62.2%); C₅₁H₅₂BF₆N₈P₂RuSb (MG: 1185.6 g/mol): C, 51.62; H, 4.42; N, 9.44.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.04 – 6.47 (m, 33H), 6.27 – 6.13 (m, 4H), 5.89 – 5.78 (m, 2H), 5.29 (pt, ²J_{HP} = 7.3 Hz, 2H, NHPh), 4.31 – 4.20 (m, 1H, =C=CHn-Bu), 2.22 – 2.08 (m, 2H, n-Bu), 1.36 – 1.22 (m, 2H, n-Bu), 1.20 – 1.01 (m, 2H, Buⁿ), 0.66 (t, J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, Buⁿ).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 369.8 (t, J_{CP} = 17.6 Hz, =C=CHBuⁿ), 144.9 (Tp), 144.4 (Tp), 140.4 (t, J_{CP} = 4.6 Hz, NPh¹), 137.8 (Tp), 136.4 (Tp), 132.9 (Tp), 132.3 – 128.6 (Ph), 121.9 (NPh⁴), 118.6 (NPh^{2.6}), 107.0 (=C=CHBuⁿ), 106.4 (Tp), 105.9 (Tp), 33.1 (CH₂), 21.8 (CH₂), 18.5 (CH₂), 13.8 (CH₃).

³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 67.2.

$[RuTp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}Ph)N(Ph)PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPh)]SbF_{6} (19a)$



Zu einer Lösung von **12a** (100 mg, 0.11 mmol) und Phenylacetylen (36 μ L, 0.33 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde AgSbF₆ (41.2 mg, 0.12 mmol) zugegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O und Petrolether wurde ein dunkelgelber Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Et₂O und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 108 mg (81%); $C_{53}H_{48}BF_6N_8P_2RuSb$ (MG: 1206.6 g/mol): C, 52.76; H, 4.01; N, 9.29. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.13 – 6.39 (m, 37H), 6.15 – 5.93 (m, 4H), 5.41 – 5.37 (m, 1H), 5.27 – 5.16 (m, 2H), 5.03 (d, J_{HH} = 11.5 Hz, 1H, CH₂Ph), 4.27 (d, ² J_{HP} = 16.1 Hz, 1H, NHPh), 4.09 (dd, J_{1HH} = 11.8 Hz, J_{2HP} = 3.5 Hz, 1H, CH₂Ph).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 286.4 (dd, J_{1CP} = 20.7 Hz, J_{2CP} = 12.3 Hz, =C), 145.4 (Tp), 145.2 (Tp), 143.6 (Tp), 141.6 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, NPh¹), 140.0 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, NPh¹), 137.6 (Tp), 135.9 (Tp), 135.7 (Tp), 133.2 – 126.7 (Ph), 120.9 (NPh⁴), 117.5 (d, J_{PC} = 4.6 Hz, NPh^{2,6}), 107.0 (Tp), 106.4 (Tp), 104.7 (Tp), 48.5 (d, J_{CP} = 10.0 Hz, CH₂).

³¹P NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 84.2 (d, J_{PP} = 39.7 Hz), 82.2 (d, J_{PP} = 39.7 Hz).

$[RuTp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}C_{6}H_{4}Me)N(Ph)PPh_{2})(\kappa^{1})(P)-PPh_{2}NHPh)]CF_{3}SO_{3} (19b)$



Dieser Komplex wurde analog zu **19a** mit **12a** (150 mg, 0.16 mmol), p-Toluovlacetylen (0.48 mmol, 63.2 μ L) und AgO₃SCF₃ (56 mg, 0.22 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Die Lösung wurde 48 h bei 50°C gerührt.

Ausbeute: 102 mg (56%); C₅₅H₅₀BF₃N₈O₃P₂RuS (MG: 1133.9 g/mol): C, 58.26; H, 4.44; N, 9.88.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.23 – 6.25 (m, 36H), 6.13 – 5.97 (m, 4H), 5.44 – 5.37 (m, 1H), 5.17 – 5.07 (m, 2H), 4.96 (d, J_{HH} = 11.5 Hz, 1H, CH₂C₆H₄CH₃), 4.27 (d, ² J_{HP} = 15.9 Hz, 1H, NHPh), 4.07 (dd, J_{1HH} = 11.3 Hz, J_{2HP} = 3.7 Hz, 1H, CH₂ C₆H₄CH₃), 1.99 (3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 286.5 (dd, J_{1CP} = 20.7 Hz, J_{2CP} = 11.5 Hz, =C), 145.5 (Tp), 145.3 (Tp), 143.8 (Tp), 141.7 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, NPh¹), 140.0 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, NPh¹), 137.6 (Tp), 135.9 (Tp), 135.7 (Tp), 133.3 – 125.4 (Ph), 120.9 (NPh⁴), 117.6 (NPh^{2.6}), 107.0 (Tp), 106.4 (Tp), 104.5 (Tp), 48.2 (d, J_{CP} = 10.0 Hz, CH₂), 20.5 (CH₃).

³¹P NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 83.9 (d, J_{PP} = 39.7 Hz), 82.4 (d, J_{PP} = 39.7 Hz).

$[RuTp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}Ph)N(Pr^{n})PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPr^{n})]CF_{3}SO_{3} (20a)$



Zu einer Lösung von **12b** (100 mg, 0.12 mmol) und Phenylacetylen (39 μ L, 0.36 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde AgCF₃SO₃ (34 mg, 0.13 mmol) zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O und Petrolether wurde ein gelber Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Et₂O und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 103 mg (82%); $C_{48}H_{52}BF_3N_8O_3P_2RuS$ (MG: 1051.87 g/mol): C, 54.81; H, 4.98; N, 10.65. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.21 – 6.15 (m, 34H), 6.00 – 5.84 (m, 1H, Tp), 5.76 – 5.61 (m, 1H, Tp), 4.98 (d, J_{HH} = 13.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.12 – 3.56 (m, 2H, Pr^n), 3.82 (d, J_{HH} = 13.6 Hz, 1H, CH_2Ph), 2.26 – 1.87 (m, 2H, Pr^n), 1.46 – 1.10 (m, 4H, Pr^n), 0.90 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, Pr^n), 0.56 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, Pr^n). Das NH Proton konnte nicht detektiert werden. ¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 283.7 (dd, J_{1CP} = 23.0 Hz, J_{2CP} = 11.5 Hz, =C), 146.1 (Tp), 144.9 (d, JCP = 3.1 Hz, Tp), 142.7 (Tp), 136.9 (Tp), 136.5 (Tp), 136.0 (Tp), 135.9 – 127.0 (Ph), 106.3 (Tp), 106.2 (Tp), 104.5 (Tp), 54.8 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, CH₂), 48.9 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, CH₂), 46.4 (d, J_{CP} = 10.0 Hz, CH₂), 24.6 (d, J_{CP} = 5.4 Hz, CH₂), 22.7 (CH₂), 11.0 (CH₃), 10.3 (CH₃). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 86.7 (d, J_{PP} = 38.5 Hz), 78.6 (d, J_{PP} = 38.5 Hz).

 $[RuTp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH_{2}C_{6}H_{4}Me)N(Pr^{n})PPh_{2})(\kappa^{1})(P)-PPh_{2}NHPr^{n})]CF_{3}SO_{3} (20b)$



Dieser Komplex wurde analog zu **20a** mit 1**2b** (100 mg, 0.12 mmol), p-Toluovlacetylen (0.24 mmol, 30.2μ L) und AgO₃SCF₃ (34 mg, 0.13 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 116 mg (91%); $C_{49}H_{54}BF_3N_8O_3P_2RuS$ (MG: 1065.90 g/mol): C, 55.22; H, 5.11; N, 10.51. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.08 – 6.06 (m, 33H), 5.94 – 5.84 (m, 1H, Tp), 5.78 – 5.67 (m, 1H, Tp), 4.90 (d, J_{HH} = 13.9 Hz, 1H, CH_2Ph), 4.08 – 3.57 (m, 2H, Pr^n), 3.79 (dd, J_{1HH} = 14.1 Hz, J_{2HP} = 2.1 Hz, 1H, CH_2Ph), 2.54 – 1.87 (m, 2H, Pr^n), 2.11 (3H, CH₃), 1.50 – 1.21 (m, 2H, Pr^n), 1.08 – 0.87 (m, 2H, Pr^n), 0.67 (t, J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, Pr^n), 0.55 (t, J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, Pr^n). Das NH Proton konnte nicht detektiert werden.

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 284.0 (dd, J_{1CP} = 22.6 Hz, J_{2CP} = 11.1 Hz, =C), 146.1 (Tp), 145.0 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Tp), 142.8 (Tp), 137.0 (Tp), 136.4 (d, J_{CP} = 51.4 Hz, 1C), 136.4 (Tp), 135.9 (Tp), 135.3 – 127.6 (Ph), 106.3 (Tp), 106.1 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Tp), 104.5 (Tp), 54.7 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH₂), 48.6 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, CH₂), 46.4 (d, J_{CP} = 10.0 Hz, CH₂), 24.5 (d, J_{CP} = 6.1 Hz, CH₂), 22.7 (CH₂), 20.5 (CH₃), 11.0 (CH₃), 10.3 (CH₃).

³¹P NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 87.0 (d, J_{PP} = 38.5 Hz), 78.4 (d, J_{PP} = 38.5 Hz).





Dieser Komplex wurde analog zu **20a** mit **12b** (100 mg, 0.12 mmol), 1-Hexin (27.3 μ L, 0.24 mmol) und AgO₃SCF₃ (34 mg, 0.13 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Ausbeute: 103 mg (83%); C₄₆H₅₆BF₃N₈O₃P₂RuS (MG: 1031.88 g/mol): C, 53.54; H, 5.47; N, 10.86. ¹H NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 8.05 – 6.22 (m, 29H), 5.99 – 5.76 (m, 2H, Tp), 4.07 – 3.62 (m, 2H, CH₂), 3.15 - 2.94 (m, 1H), 2.89 - 2.68 (m, 1H), 2.23 - 1.90 (m, 2H), 1.81 - 1.53 (m, 3H), 1.01 - 0.79 (m, 10H), 0.61 - 0.48 (m, 6H). Das NH Proton konnte nicht detektiert werden.

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 286.2 (dd, J_{1CP} = 22.2 Hz, J_{2CP} = 10.7 Hz, =C), 146.1 (Tp), 144.5 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, Tp), 142.6 (Tp), 136.9 (Tp), 136.3 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 135.7 (Tp), 135.6 – 127.6 (Ph), 106.2 (Tp), 105.8 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, Tp), 104.1 (Tp), 53.5 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH₂), 46.4 (d, J_{CP} = 10.0 Hz, CH₂), 43.6 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, CH₂), 31.9 (CH₂), 25.0 (CH₂), 24.5 (d, J_{CP} = 6.1 Hz, CH₂), 24.2 (CH₂), 21.7 (CH₂), 13.1 (CH₃), 11.0 (CH₃), 10.9 (CH₃).

³¹P NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 87.7 (d, J_{PP} = 38.5 Hz), 78.1 (d, J_{PP} = 38.5 Hz).

[TpRu(PPh₂NHBu^t)₂(=C=CH(Ph)]CF₃SO₃ (21a)



Zu einer Lösung von **12c** (100 mg, 0.12 mmol) und Phenylacetylen (38 μ L, 0.35 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde AgCF₃SO₃ (33.9 mg, 0.13 mmol) zugegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O und Petrolether wurde ein oranger Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 108 mg (83 %); $C_{50}H_{56}BF_3N_8P_2O_3RuS$ (MG: 1079.93 g/mol): C, 55.61; H, 5.23; N, 10.38. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.09 – 6.57 (m, 29H, Ph, Tp), 6.36 – 6.27 (m, 2H, Tp), 6.06 (dd, $J_1 = J_2 = 2.2$ Hz, 1H, Tp), 5.77 (dd, $J_1 = J_2 = 2.3$ Hz, 2H, Tp), 4.25 (t, $J_{HP} = 4.1$ Hz, 1H, =C=CHPh), 2.72 (pt, ${}^2J_{HP} = 7.0$ Hz, 2H, NHBu^t), 1.10 (18H, Bu^t).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 375.0 (t, J_{CP} = 18.8 Hz, =C=CHPh), 144.3 (Tp), 144.2 (Tp), 144.0 (Tp), 137.1 (Tp), 136.9 (2C, Tp), 135.5 – 126.8 (30C), 112.2 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, =C=CHPh), 106.2 (Tp), 105.7 (2C, Tp), 57.5 (t, ² J_{CP} = 6.1 Hz, 2C, Bu^t), 31.9 (t, ³ J_{CP} = 1.5 Hz, 6C, Bu^t). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 67.6. $[TpRu(PPh_2NHBu^{t})_2(=C=CH(C_6H_4Me)]CF_3SO_3 (21b)$



Dieser Komplex wurde analog zu **21a** mit **12c** (100 mg, 0.12 mmol), p-Toluoylacetylen (44.1 µL, 0.35 mmol) und AgCF₃SO₃ (33.9 mg, 0.13 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 120 mg (91%); $C_{51}H_{58}BF_3N_8P_2O_3RuS$ (MG: 1093.95 g/mol): C, 56.00; H, 5.34; N, 10.24. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.14 – 6.57 (m, 28H, Ph, Tp), 6.24 – 6.16 (m, 2H, Tp), 6.06 (dd, $J_1 = J_2 = 2.2$ Hz, 1H, Tp), 5.77 (dd, $J_1 = J_2 = 2.2$ Hz, 2H, Tp), 4.24 (t, $J_{HP} = 4.0$ Hz, 1H, =C=CHC₆H₄Me), 2.70 (pt, ${}^2J_{HP} = 7.0$ Hz, 2H, NHBu^t), 1.10 (18H, Bu^t).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 377.2 (t, J_{CP} = 18.8 Hz, =C=CHC₆H₄Me), 144.3 (3C, Tp), 137.1 (Tp), 136.9 (Tp), 136.7 (Tp), 135.4 – 126.7 (30C), 112.0 (=C=CHPh), 106.1 (Tp), 105.6 (2C, Tp), 57.5 (t, ² J_{CP} = 6.1 Hz, 2C, Bu^t), 31.9 (6C, Bu^t), 20.7 (CH₃). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 67.9.

$[TpRu(PPh_2NHBu^t)_2(=C=CH(Bu^n)]CF_3SO_3 (21c)$



Dieser Komplex wurde analog zu **21a** mit **12c** (100 mg, 0.12 mmol), 1-Hexin (39.9 µL, 0.35 mmol) und AgCF₃SO₃ (33.9 mg, 0.13 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 101 mg (79 %); $C_{48}H_{60}BF_3N_8P_2O_3RuS$ (MG: 1059.94 g/mol): C, 54.39; H, 5.71; N, 10.57. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.14 – 6.52 (m, 26H, Ph, Tp), 6.06 (dd, $J_1 = J_2 = 2.3$ Hz, 1H, Tp), 5.77 (dd, $J_1 = J_2 = 2.2$ Hz, 2H, Tp), 3.67 – 3.51 (m, 1H, =C=CHBuⁿ), 2.67 (pt, ² $J_{HP} = 7.2$ Hz, 2H, NHBu¹), 2.10 – 1.97 (m, 2H, CH₂), 1.19 – 1.09 (m, 2H, CH₂), 1.09 (18H, Bu¹), 0.95 – 0.85 (m, 2H, CH₂), 0.72 – 0.61 (m, 3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 368.8 (t, J_{CP} = 18.0 Hz, =C=CHBu^{*n*}), 144.3 (Tp), 144.0 (2C, Tp), 136.7 (Tp), 136.4 (2C, Tp), 135.8 (t, ¹ J_{CP} = 24.9 Hz, 4C, Ph^{1.1'}), 132.3 (t, ² J_{CP} = 5.4 Hz, 8C, Ph^{2.6.2'.6'}), 131.7 (2C, Ph⁴), 131.0 (2C, Ph^{4'}), 128.5 (t, ³ J_{CP} = 5.0 Hz, Ph^{3.5}), 128.0 (t, ³ J_{CP} = 5.0 Hz,

Ph^{3',5'}), 106.1 (=C=*C*HBuⁿ), 105.9 (Tp), 105.5 (2C, Tp), 57.3 (t, ${}^{2}J_{CP}$ = 6.5 Hz, 2C, Bu^t), 33.1 (CH₂), 31.9 (6C, Bu^t), 21.8 (CH₂), 17.9 (CH₂), 13.1 (CH₃). ³¹P NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 69.8.

$[RuTp(PPh_2NHPh)_2(=C_4H_6O)]CF_3SO_3 (22)$



Zu einer Lösung von **12b** (100 mg, 0.12 mmol) und 3-Butin-1-ol (32 μ L, 0.42 mmol) in CH₂Cl₂ (5mL) wurde AgCF₃SO₃ (34 mg, 0.13 mmol) zugegeben und 8h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O und Petrolether wurde ein hellbrauner Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 88 mg (73%); C44H52BF3N8O4P2RuS (MG:1009.75 g/mol): C, 52.34; H, 4.19; N, 11.10.

¹H NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 8.05 – 6.89 (m, 24H, Ph, Tp), 6.49 - 6.31 (m, 2H, Tp), 6.19 – 6.06 (m, 1H, Tp), 5.89 – 5.76 (m, 2H, Tp), 4.49 – 4.32 (m, 2H), 3.66 – 3.48 (m, 2H), 2.81 – 2.55 (m, 3H), 2.48 – 2.24 (m, 2H), 1.94 – 1.77 (m, 2H), 1.75 – 1.56 (m, 3H), 0.92 (t, J_{HH} = 7.4Hz, 6H). Das NH Proton konnte nicht detektiert werden.

¹³C{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 314.3 (t, J_{CP} = 14.2 Hz, =C), 146.5 (Tp), 144.5 (Tp), 136.3 (Tp), 136.2 (Tp), 134.8 (t, ${}^{1}J_{CP}$ = 19.9 Hz, Ph^{1.1}), 132. 2 (t, ${}^{2}J_{CP}$ = 4.6 Hz, Ph^{2.6}), 131.4 (t, ${}^{2}J_{CP}$ = 4.6 Hz, Ph^{2.6}), 130.5 (Ph⁴), 130.0 (Ph₄), 128.9 (t, ${}^{3}J_{CP}$ = 4.6 Hz, Ph^{3.5}), 127.8 (t, ${}^{3}J_{CP}$ = 4.6 Hz, Ph^{3.5}), 105.7 (Tp), 105.6 (Tp), 82.7 (CH₂), 54.5 (CH₂), 46.8 (t, J_{CP} = 4.6 Hz, CH₂), 24.9 (t, J_{CP} = 3.8 Hz, CH₂), 22.5 (CH₂), 11.5 (CH₃).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 87.0.

$[RuCp(=C(CH_2Ph)NHPh)(PPh_2NHPh)(\kappa^1-(P)-PPh_2OH)]CF_3SO_3 (23a)$



Zu einer Lösung **11a** (150 mg, 0.20 mmol) und Phenylacetylen (65 μ L, 0.6 mmol) in CH₂Cl₂ (5mL) wurde AgCF₃SO₃ (56 mg, 0.22 mmol) und H₂O (0.2 mmol, 4 μ L) zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH₂Cl₂

ر

gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O und Petrolether wurde ein oranger Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 115 mg (58%); C₅₀H₄₅F₃N₂O₄P₂RuS (MG: 990.0 g/mol): C, 60.66; H, 4.58; N, 2.83.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 11.68 (1H, PPh₂O*H*), 7.96 – 6.84 (m, 29H), 6.82 – 6.53 (m, 6H), 6.46 (d, ²*J*_{*HP*} = 7.2 Hz, 1H, N*H*Ph), 6.23 (d, ²*J*_{*HP*} = 7.5 Hz, 1H, N*H*Ph), 4.46 (5H, Cp), 3.96 (d, *J*_{*HH*} = 14.7 Hz, 1H, CH₂Ph), 3.62 (d, *J*_{*HH*} = 14.9 Hz, 1H, CH₂Ph).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 254.3 (t, J_{CP} = 15.7 Hz, =C), 142.9 – 118.6 (Ph), 88.8 (Cp), 54.6 (CH₂).

³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 141.0 (d, J_{PP} = 47.1 Hz), 80.5 (d, J_{PP} = 47.1 Hz).

$[RuCp(=C(CH_2Bu^n)NHPh)(PPh_2NHPh)(\kappa^1-(P)-PPh_2OH)]CF_3SO_3 (23b)$



Dieser Komplex wurde analog zu **23a** mit **11a** (150 mg, 0.20 mmol), 1-Hexin (68.9 μ L, 0.6 mmol), AgCF₃SO₃ (61 mg, 0.24 mmol) und H₂O (0.2 mmol, 4 μ L) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Ausbeute: 108 mg (56%); C₄₈H₄₉F₃N₂O₄P₂RuS (MG: 970.0 g/mol): C, 59.44; H, 5.09; N, 2.89. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 10.75 (1H, PPh₂OH), 7.99 – 6.30 (m, 32H), 4.71 (5H, Cp), 2.70 – 2.41 (m, 2H, CH₂), 1.15 – 0.57 (m, 9H, n-Bu).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 258.7 (t, J_{CP} = 15.3 Hz, =C), 142.6 (d, ${}^{1}J_{PC}$ = 51.3 Hz, Ph¹), 142.2 (d, J_{CP} = 12.2 Hz, NPh¹), 140.4 (d, ${}^{1}J_{PC}$ = 47.5 Hz, Ph¹), 139.3 (NPh¹), 138.1 (d, ${}^{1}J_{PC}$ = 52.9 Hz, Ph¹), 135.9 (d, ${}^{1}J_{PC}$ = 55.2 Hz, Ph¹), 132.7 – 118.5 (Ph), 89.1 (Cp), 51.2 (CH₂), 31.5 (CH₂), 25.6 (CH₂), 21.8 (CH₂), 13.4 (CH₃).

³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 140.8 (d, *J_{PP}* = 46.0 Hz), 80.7 (d, *J_{PP}* = 46.0 Hz).

Versuch 23b zu kristallisieren [RuCp(=C(CH₂n-Bu)NHPh)($\kappa^{2}(P,P)PPh_{2}OPPh_{2}$)]CF₃SO₃ (24)



Kristalle von **24** wurden Durch Diffusion von Et₂O in eine CH₂Cl₂ Lösung von **22b** erhalten. ¹H NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 7.93 – 7.70 (m, 4H), 7.69 – 7.37 (m, 16H), 7.28 – 7.01 (m, 4H), 5.79 (d, J_{HH} = 7.4 Hz, 2H), 5.2 (5H, Cp), 2.71 – 2.56 (m, 2H, CH₂), 1.35 – 0.65 (m, 9H, n-Bu).
¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 254.1 (=C), 142.5 – 124.6 (Ph), 88.8 (Cp), 51.6 (CH₂), 31.5 (CH₂), 25.9 (CH₂), 21.8 (CH₂), 13.3 (CH₃). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 137.7.

$[RuCp(=C(CH_2Ph)NHPh)(PPh_2NHPh)(\kappa^{1}(P)-O=PPh_2)] (25a)$



23a (100 mg, 0.10 mmol) wurde in CH_2Cl_2 gelöst und über neutralem Al_2O_3 gesäult. Das gelbe Produkt wurde mit Acetonitril eluiert, die Lösung zur Trockene eingedampft und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 47 mg (56%); C₄₉H₄₄N₂OP₂Ru (MG:839.9 g/mol): C, 70.07; H, 5.28; N, 3.34.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.90 - 6.62 (m, 37H), 4.46 (5H, Cp), 3.82 (d, J_{HH} = 15.0 Hz, 1H, CH₂Ph), 3.56 (d, J_{HH} = 15.1 Hz, 1H, CH₂Ph).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 251.4 (dd, J_{1CP} = 17.6 Hz, J_{2CP} = 14.6 Hz, =C), 149.7 (d, ¹ J_{PC} = 48.3 Hz, Ph¹), 148.3 (d, ¹ J_{PC} = 42.9 Hz, Ph¹), 144.0 (d, J_{CP} = 12.3 Hz, NPh¹), 140.3 (d, ¹ J_{PC} = 42.9 Hz, Ph¹), 138.8 (d, ¹ J_{PC} = 40.0 Hz, Ph¹), 138.3 (NPh¹), 137.6 (CH₂Ph¹), 133.8 – 118.0 (Ph), 87.7 (Cp), 55.3 (CH₂).

³¹P NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 110.6 (d, J_{PP} = 48.4 Hz), 79.1 (d, J_{PP} = 48.4 Hz).

$[RuCp(=C(CH_2C_6H_4Me)NHPh)(PPh_2NHPh)(\kappa^{1}(P)-O=PPh_2)] (25b)$



15b (80 mg, 0.08 mmol) wurde in CH_2Cl_2 gelöst und H_2O (0.08 mmol, 1.3 µL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt und über neutralem Al_2O_3 gesäult. Das gelbe Produkt wurde mit Acetonitril eluiert, die Lösung zur Trockene eingedampft und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 56 mg (82%); C₅₀H₄₆N₂OP₂Ru (MG:853.9 g/mol): C, 70.33; H, 5.43; N, 3.28.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.88 – 6.56 (m, 36H), 4.46 (5H, Cp), 3.76 (d, J_{HH} = 14.9 Hz, 1H, CH₂Ph), 3.48 (d, J_{HH} = 15.0 Hz, 1H, CH₂Ph), 2.35 (3H, CH₃).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 251.5 (dd, J_{1CP} = 17.6 Hz, J_{2CP} = 14.6 Hz, =C), 149.8 (d, ¹ J_{PC} = 47.5 Hz, Ph¹), 148.3 (d, ¹ J_{PC} = 42.9 Hz, Ph¹), 144.0 (d, J_{CP} = 12.3 Hz, NPh¹), 140.2 (d, ¹ J_{PC} = 42.9

Hz, Ph¹), 138.8 (d, ${}^{1}J_{PC}$ = 42.2 Hz, Ph¹), 137.6 (NPh¹), 135.5 (CH₂C₆H₄CH₃, Ph¹), 135.1 (CH₂C₆H₄CH₃, Ph⁴), 131.6 – 118.0 (Ph), 87.6 (Cp), 53.8 (CH₂), 20.8 (CH₃). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 111.1 (d, J_{PP} = 47.1.0 Hz), 79.1 (d, J_{PP} = 47.1 Hz).

$[RuCp(PPh_2NHPh)_2(=C=C=CPh_2)]CF_3SO_3$ (26a)



Zu einer Lösung von **11a** (150 mg, 0.20 mmol) und 1,1-Diphenylpropin-1-ol (124 mg, 0.60 mmol) in CH_2CI_2 (5 mL) wurde AgCF₃SO₃ (56 mg, 0.22 mmol) zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH_2CI_2 gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O wurde ein dunkelroter Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 173 mg (82%); $C_{57}H_{47}F_3N_2P_2O_3RuS$ (MG: 1060.1 g/mol): C, 64.58; H, 4.47; N, 2.64.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.97 – 6.96 (m, 30H), 6.84 (t, J_{HH} = 7.9 Hz, 4H, NH*Ph*), 6.71 (t, J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, NH*Ph*), 6.38 (dd, J_{1HP} = 19.0 Hz, J_{2HP} = 7.8 Hz, 2H, NH*Ph*), 6.00 (d, J_{HH} = 7.5 Hz, 4H, NH*Ph*), 5.10 (5H, Cp).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 291.9 (=*C*=C=CPh₂), 201.5 (=*C*=CPh₂), 161.2 (=*C*=C=CPh₂), 143.6 – 128.2 (Ph), 120.8 (NPh⁴), 118.1 (NPh^{2.6}), 93.0 (Cp). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 74.1.

$[CpRu(PPh_2NHBu')_2(=C=C=CPh_2)]CF_3SO_3$ (26b)



Dieser Komplex wurde analog zu **26a** mit **11c** (150 mg, 0.20 mmol), 1,1-Diphenylpropin-1-ol (124 mg, 0.60 mmol) und AgCF₃SO₃ (56 mg, 0.22 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Ausbeute: 158 mg (77%); C₅₃H₅₅F₃N₂P₂O₃RuS (MG: 1030.91 g/mol): C, 61.75; H, 5.38; N, 2.72. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.03 – 7.17 (m, 30H), 4.79 (5H, Cp), 3.50 (pt, ²J_{HP} = 6.2 Hz, 2H, NHBu^t), 0.90 (18H, Bu^t).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 290.0 (t, J_{CP} = 17.6 Hz, =C=C=CPh₂), 205.8 (=C=C=CPh₂), 158.9 (=C=C=CPh₂), 143.7 (Ph), 138.7 (t, ¹J_{CP} = 28.0 Hz, Ph¹), 136.2 (t, ¹J_{CP} = 28.4 Hz, Ph¹), 132.0 (Ph),

131.7 (t, ${}^{2}J_{CP}$ = 5.8 Hz, Ph^{2,6,2',6'}), 130.8 (Ph⁴), 130.4 (Ph^{4'}), 130.3 (Ph), 129.4 (Ph), 128.4 (t, ${}^{3}J_{CP}$ = 5.8 Hz, Ph^{3,5}), 128.0 (t, ${}^{3}J_{CP}$ = 5.0 Hz, Ph^{3',5'}), 93.7 (Cp), 56.8 (t, ${}^{2}J_{CP}$ = 6.5 Hz, Bu⁴), 31.7 (Bu⁴). ³¹P NMR (δ , CD₂Cl₂ 20°C): 73.8.

 $[RuCp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH=CPh_{2})N(Pr^{n})PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPr^{n})]CF_{3}SO_{3}(27)$



Zu einer Lösung von **11b** (100 mg, 0.15 mmol) in CH_2CI_2 (5 mL) und 1,1-Diphenylpropin-1-ol (91 mg, 0.44 mmol) wurde AgCF₃SO₃ (41.1 mg, 0.16 mmol) zugegeben und 1h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH_2CI_2 gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O wurde ein brauner Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 93 mg (63%); $C_{51}H_{51}F_3N_2P_2O_3RuS$ (MG: 992.05 g/mol): C, 61.75; H, 5.18; N, 2.82.

¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 7.91 – 6.99 (m, 30H, Ph), 5.08 (1H, -CH=CPh₂), 4.16 (5H, Cp), 4.02 – 3.78 (m, 1H, Pr^{*n*}), 3.52 – 3.28 (m, 1H, Pr^{*n*}), 2.69 – 2.42 (m, 1H, Pr^{*n*}), 2.40 – 2.20 (m, 1H, Pr^{*n*}), 1.97 – 1.76 (m, 1H, NHPr^{*n*}), 1.51 – 1.24 (m, 2H, Pr^{*n*}), 1.22 – 1.00 (m, 2H, Pr^{*n*}), 0.71 (t, J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, Pr^{*n*}), 0.59 (t, J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, Pr^{*n*}).

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 275.2 (dd, J_{1CP} = 31.1 Hz, J_{2CP} = 15.0 Hz, =C), 148.0 (-CH=CPh₂), 138.2 - 125.4 (Ph), 92.7 (-CH=CPh₂), 85.0 (Cp), 54.7 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, CH₂), 45.9 (d, J_{CP} = 10.0 Hz, CH₂), 24.3 (d, J_{CP} = 6.9 Hz, CH₂), 22.8 (CH₂), 11.0 (CH₃), 10.8 (CH₃).

³¹P{¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂ 20°C): 88.6 (d, J_{PP} = 36.0 Hz), 75.1 (d, J_{PP} = 36.0 Hz).

$[RuTp(PPh_2NHPh)_2(=C=C=CPh_2)]CF_3SO_3$ (28a)



Zu einer Lösung von **12a** (150 mg, 0.17 mmol) und 1,1-Diphenylpropin-1-ol (104 mg, 0.5 mmol) in CH_2CI_2 (5 mL) wurde AgCF₃SO₃ (47 mg, 0.18 mmol) zugegeben und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in CH_2CI_2 gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et₂O wurde ein

dunkelvioletter Niederschlag erhalten, welcher abfiltriert, mit Et₂O und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 138 mg (69%); $C_{61}H_{52}BF_3N_8P_2O_3RuS$ (MG: 1208.0 g/mol): C, 60.65; H, 4.34; N, 8.28. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.10 – 6.72 (m, 41H), 6.29 – 6.14 (m, 6H), 5.72 – 5.64 (m, 2H), 5.51 (pt, ²J_{HP} = 7.9 Hz, 2H, NHPh).

¹³C {¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 312.9 (t, J_{CP} = 19.1 Hz, =C=C=CPh₂), 199.6 (=C=C=CPh₂), 164.1 (=C=C=CPh₂), 145.4 (Tp), 144.0 (Tp), 143.4 (Ph¹), 140.9 (t, J_{CP} = 5.0 Hz, NPh¹), 137.6 (Tp), 136.0 (Tp), 133.1 (Tp), 132.3 – 127.8 (Ph), 121.5 (NPh⁴), 118.2 (NPh^{2.6}), 106.5 (Tp), 105.4 (Tp). ³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂ 20°C): 71.5.

$[RuTp(PPh_2NHPr')_2(=C=C=CPh_2)]CF_3SO_3$ (28b)



Dieser Komplex wurde analog zu **28a** mit **12b** (100 mg, 0.12 mmol), 1,1-Diphenylpropin-1-ol (50 mg, 0.24 mmol) und AgCF₃SO₃ (34 mg, 0.13 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 114 mg (83%); $C_{55}H_{56}BF_3N_8P_2O_3RuS$ (MG: 1139.98 g/mol): C, 57.95; H, 4.95; N, 9.83. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.13 – 6.93 (m, 33H, Ph, Tp), 6.65 – 6.46 (m, 4H, Ph, Tp), 6.43 – 6.32 (m, 2H, Tp), 5.77 – 5.68 (m, 1H, Tp), 2.85 – 2.25 (m, 4H, Prⁿ), 1.71 – 1.44 (m, 4H, Prⁿ), 0.91 (t, J_{HH} = 7.3 Hz, 6H, Prⁿ). Das NH Proton konnte nicht detektiert werden..

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 316.9 (t, J_{CP} = 19.9 Hz, =C=C=CPh₂), 206.1 (=C=C=CPh₂), 160.9 (=C=C=CPh₂), 146.9 - 127.6 (Tp, Ph), 106.6 (Tp), 106.1 (Tp), 105.3 (Tp), 46.8 (t, J_{CP} = 4.6 Hz, CH₂), 25.9 (t, J_{CP} = 3.5 Hz, CH₂), 11.5 (CH₃).

³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 78.8.

[TpRu(PPh₂NHBu^t)₂(=C=C=CPh₂)]CF₃SO₃ (28c)



Dieser Komplex wurde alalog zu **28a** mit **12c** (150 mg, 0.17 mmol), 1,1-Diphenylpropin-1-ol (104 mg, 0.5 mmol) und AgCF₃SO₃ (47 mg, 0.18 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt. Ausbeute: 148 mg (75%); $C_{57}H_{60}BF_3N_8P_2O_3RuS$ (MG: 1168.04 g/mol): C, 58.61; H, 5.18; N, 9.59. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.05 – 6.60 (m, 34H), 6.17 – 6.05 (m, 3H, Tp), 5.62 (dd, $J_1 = J_2 = 2.1$ Hz, 2H, Tp), 2.94 (pt, ² $J_{HP} = 6.7$ Hz, 2H, NHBu¹), 1.14 (18H, Bu¹).

¹³C {¹H} NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 320.0 (t, J_{CP} = 19.6 Hz, =C=C=CPh₂), 210.0 (=C=C=CPh₂), 160.2 (=C=C=CPh₂), 144.9 (Tp), 143.8 (Tp), 143.7 (Ph), 136.5 (Tp), 136.3 (t, ¹ J_{CP} = 24.2 Hz, Ph¹), 135.9 (Tp), 132.2 (t, ² J_{CP} = 4.2 Hz, Ph^{2.8}), 132.1 (t, ² J_{CP} = 5.0 Hz, Ph^{2.6}), 131.2 (Ph), 131.0 (Ph⁴), 130.6 (Ph⁴), 128.1 (t, ³ J_{CP} = 5.0 Hz, Ph^{3.5}), 127.8 (t, ³ J_{CP} = 5.8 Hz, Ph^{3.5}), 125.8 (Ph), 106.2 (Tp), 105.2 (Tp), 57.2 (t, ² J_{PC} = 6.1 Hz, Bu⁴), 32.2 (Bu¹).

³¹P NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 72.0.

 $[RuTp(\kappa^{2}(C,P)=C(CH=CPh_{2})N(Pr')PPh_{2})(\kappa^{1}(P)-PPh_{2}NHPr')]CF_{3}SO_{3} (29)$



Eine Lösung von **28b** (100 mg, 0.09 mmol) in CH_2CI_2 (5 mL) wurde für 8h auf 50°C erhitzt. Die Lösung wurde auf etwa 1 mL eingeengt. Durch Zugabe von Et_2O und Petrolether wurde ein roter Feststoff erhalten, der mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 83 mg (81%); $C_{55}H_{56}BF_3N_8P_2O_3RuS$ (MG: 1139.98 g/mol): C, 60.65; H, 4.34; N, 8.28. ¹H NMR (δ , CD₂Cl₂, 20°C): 8.15 – 6.69 (m, 33H, Ph, Tp), 6.64 – 6.47 (m, 2H, Ph, Tp), 6.44 – 6.23 (m, 4H, Ph, Tp), 5.88 – 5.81 (m, 1H, Tp), 5.07 (d, J_{HP} = 7.3 Hz, 1H, =CH), 3.70 – 3.46 (m, 1H), 3.25 – 2.97 (m, 1H), 2.63 – 2.28 (m, 2H), 2.27 – 2.09 (m, 1H), 2.03 – 1.84 (m, 1H), 1.67 – 1.39 (m, 2H), 0.88 – 0.75 (m, 3H), 0.64 – 0.44 (m, 3H). Das NH Proton konnte nicht detektiert werden.

¹³C{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 274.8 (dd, J_{CP} = 22.2 Hz, J_{CP} = 13.0 Hz, =C)), 152.5 (-CH=CPh₂), 146.3 – 127.0 (Tp, Ph), 106.7 (Tp), 106.0 (Tp), 105.1 (Tp), 94.1 (-CH=CPh₂), 56.9 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, CH₂), 46.0 (d, J_{CP} = 10.0 Hz, CH₂), 24.5 (d, J_{CP} = 6.1 Hz, CH₂), 22.2 (CH₂), 11.0 (CH₃), 10.9 (CH₃). ³¹P{¹H} NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 83.4 (d, J_{PP} = 39.7 Hz), 80.2 (d, J_{PP} = 39.7 Hz).

Anhang

Kristallographische Daten

	2c	3 ·(C ₂ H ₅) ₂ O	5a	5d
formula	C ₃₀ H ₃₁ BCIN ₆ PRuS	C ₂₈ H ₃₇ BCIN ₆ O ₂ P	C ₄₇ H ₃₇ BCIN ₆ PR	C ₄₇ H ₄₅ BCIFe ₂ N ₆ PR
		Ru	u	u
fw	685.97	667.94	768.05	983.89
cryst.size, mm	0.08 x 0.12 x 0.34	0.64 x 0.42 x	0.80 x 0.40 x	0.46 x 0.22 x 0.16
		0.07	0.30	
space group	C2/c (no. 15)	P-1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (no.	P2 ₁ /c
	۰ ۱		19)	
a, A	16.390(4)	9.1350(5)	10.8159(4)	11.5834(6)
b, Å	14.601(3)	12.8201(7)	18.2406(6)	18.6367(10)
c, Å	26.726(6)	13.8500(7)	37.3744(13)	19.5379(10)
a, deg	90	73.134(2)	90	90
β, deg	99.24(2)	84.399(2)	90	94.6970(10)
γ, deg	90	88.404(2)	90	90
V, Å ³	6313(2)	1544.82(14)	7373.5(4)	4203.6(4)
Z	8	2	8	4
ρ _{catc} , g cm ⁻³	1.444	1.436	1.384	1.555
Т, К	295(2)	173(2)	100(2)	100(2)
µ mm' (Mo	0.728	0.681	0.578	1.180
Κα)				
F(000)	2800	688	3152	2008
abs. corr.	multi scan	multi scan	multi scan	multi scan
θ _{max} , deg	25	30	30.01	30.06
no. of rfins	32051	23348	110701	61775
measd				
no. of unique	5529	8922	21390	12218
rfins				
no. of rfins	4479	8922	20965	10760
l>2σ(l)				
no. of params	371	388	883	532
R_1 (I > 2 σ (I))	0.0325	0.0292	0.0299	0.0328
[a]				_
R ₁ (all data)	0.0482	0.0326	0.0307	0.0394
wR ₂ (all data)	0.0696	0.0734	0.0759	0.0871
Diff.Four.peak	-0.418/0.346	-0.691/0.873	-0.351/1.193	-0.619/1.677
s				
min/max, eÅ ⁻³				

 $[{}^{a}R_{1} = \Sigma ||F_{o}| - |F_{c}||/\Sigma |F_{o}|, wR_{2} = [\Sigma (w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2})/\Sigma (w(F_{o}^{2})^{2})]^{\frac{1}{2}}$

.

	7	9b	$12a C_2H_4Cl_2$	12b
formula	C ₃₂ H ₃₇ BCIN ₆ PR	C ₃₁ H ₃₁ BCIN ₆ PRu	C ₂₉ H ₂₉ BCl₄N ₆ P	C24H27BCI2N6PR
F.	u		Ru	u
fw	683.98	681.92	746.23	613.27
cryst.size, mm	0.37 x 0.11 x	0.23 x 0.17 x 0.12	0.48 x 0.30 x	0.33 x 0.32 x
	0.03		0.10	0.14
space group	C2/c	Pbca	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (no. 19)	P21/c
a, Å	16.3374(6)	18.1069(8)	10.7512(8)	9.2269(5)
b, Å	14.8021(5)	16.7217(7)	12.8467(10)	29.8909(17)
c, Á	26.7554(10)	19.3929(8)	23.4900(16)	10.0220(6)
a, deg	90	90	90	90
β, deg	99.2050(10)	90	90	104.1330(10)
γ, deg	90	90	90	90
V, Å ³	6386.9(4)	5871.7(4)	3244.4(4)	2680.4(3)
Z	8	8	4	4
ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.423	1.543	1.528	1.520
Т, К	123(2)	173(2)	297(2)	297(2)
µ, mm ⁻¹ (Mo	0.657	0.717	0.892	0.869
Κα)				
F(000)	2816	2784	1508	1244
abs. corr.	multi scan	multi scan	multi scan	multi scan
θ_{max} , deg	25	30	27.03	27
no. of rfins	29073	63810	23507	5830
measd				
no. of unique	5580	8533	7091	5830
no. of rfins	6480	6976	5848	5830
l>2σ(l)				
no. of params	379	379	380	316
$[R_1 (I > 2\sigma(I))]$	0.0490	0.0273	0.0481	0.0363
R ₁ (all data)	0.0692	0.0390	0.0635	0.0462
wR ₂ (all data)	0.0989	0.0663	0.1044	0.0787
Diff.Four.peak	-0.640/0.654	-0.441/0.389	-0.527/0.715	-0.346/0.283
s				
min/max, eÅ ⁻³				

	12d (C ₂ H ₅) ₂ O	14c CH ₃ CN	14e solv
formula	C ₃₁ H ₅₃ BCl ₂ N ₆ OP	C ₅₈ H ₆₉ BCl ₄ N ₁₇ P ₂ Ru	C ₃₂ H ₃₀ BCIN ₇ PR
	Ru	Zn	u
fw	739.54	1497.17	690.93
cryst.size, mm	0.52 x 0.20 x	0.40 x 0.30 x 0.25	0.08 x 0.18 x
	0.02		0.45
space group	Pbca	C2/c	P2 ₁ /n
a, Å	8.8045(8)	24.7471(12)	10.892(3)
b, Å	23.409(2)	18.9497(9)	30.243(7)
c, Å	34.722(3)	18.7346(9)	11.008(3)
a, deg	90	90	90
β, deg	90	129.6290(10)	99.425(5)
γ, deg	90	90	90
V, Å ³	7156.5(11)	6766.6(6)	3577.3(15)
Z	8	4	4
$\rho_{calc}, g \text{ cm}^{-3}$	1.373	1.470	1.283
Т, К	173(2)	173(2)	173(2)
µ, mm⁻¹ (Mo	0.665	1.048	0.588
Κα)			
F(000)	3096	3048	1408
abs. corr.	multi scan	multi scan	multi scan
θ _{max} , deg	25.04	30.01	24.94
no. of rfins	36217	34395	5520
measd			
no. of unique	6296	9766	3768
rfins			
no. of rflns	6296	6766	3096
l>2ơ(l)			
no. of params	388	433	416
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.0638	0.0322	0.0949
[a] 			
R ₁ (all data)	0.1509	0.0430	0.1381
wR ₂ (all data)	0.1208	0.0871	0.1898
Diff.Four.peak	-0.81/0.78	-0.530/0.766	-1.101/1.308
s			
min/max, eÅ ⁻³			

.

	2b	3b	4a	5a
formula	$C_{24}H_{29}F_6N_3P_2Ru$	$C_{35}H_{41}F_6NP_2Ru$	C ₃₀ H ₂₉ F ₆ NP ₂ Ru	$C_{27}H_{31}F_6NP_2Ru$
fw	636.51	752.70	680.55	646.54
cryst.size, mm	0.46 x 0.34 x	0.20 x 0.36 x	0.70 x 0.20 x 0.10	0.58 x 0.25 x
	0.22	0.50		0.13
space group	P21/c	P21/n	P2 ₁ /c (no. 14)	P2 ₁ /n
a, A	17.4288(10)	14.406(2)	9.204(2)	9.7887(5)
b, Å	8.9607(5)	11.217(2)	20.107(4)	18.4252(9)
c, Å	17.2306(10)	21.209(3)	30.886(6)	15.0626(8)
a, deg	90	90	90	90
β, deg	93.5020(10)	96.731(2)	95.402(4)	90.0990(10)
γ, deg	90	90	90	90
V, Å ³	2686.0(3)	3403.7(8)	5691(2)	2716.7(2)
Z	4	4	8	4
ρ _{calc1} g cm ⁻³	1.547	1.469	1.589	1.581
Т, К	173(2)	153(2)	173(2)	297(2)
µ, mm ⁻¹ (Mo	0.763	0.613	0.724	0.754
Κα)				
F(000)	1288	1544	2752	1312
abs. corr.	multi scan	multi scan	multi scan	multi scan
θ_{max} , deg	29.99	30	27	27
no. of rfins	24957	48352	39379	17065
measd				
no. of unique	7787	9810	12306	5927
rfins				
no. of rfins	7787	7654	9586	5927
l>2σ(l)				
no. of params	345	407	722	343
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.0337	0.0430	0.0479	0.0354
R ₁ (all data)	0.0396	0.0613	0.0666	0.0488
wR ₂ (all data)	0.0838	0.1147	0.1260	0.1008
Diff.Four.peak	-0.526/1.035	-0.595/1.568	-1.469/1.180	-0.67/0.78
s min/max, eÅ ⁻³				

.

	5b	5c	6e	6f
formula	C ₂₈ H ₃₃ F ₆ NP ₂ Ru	$C_{29}H_{33}F_6NP_2Ru$	C ₂₉ H ₃₅ F ₆ NP ₂ Ru	$C_{30}H_{35}F_6NP_2Ru$
fw	660.56	672.57	674.59	686.60
cryst.size, mm	0.41 x 0.26 x	0.62 x 0.24 x	0.42 x 0.34 x 0.18	0.52 x 0.29 x
	0.16	0.0 9		0.14
space group	Pca2 ₁	P2₁/n	Pna2 ₁	P21/c
a, A	18.0898(9)	17.6384(8)	20.4910(10)	14.9183(7)
b, Å	10.2167(5)	8.8425(4)	9.6657(5)	10.1274(5)
c, Å	15.1416(7)	18.9241(9)	14.5136(7)	19.5913(9)
a, deg	90	90	90	90
β, deg	90	108.1000(10)	90	91.8350(10)
γ, deg	90	90	90	90
V, Å ³	2798.4(2)	2805.5(2)	2874.6(2)	2958.4(2)
Z	4	4	4	4
ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.568	1.592	1.559	1.542
Т, К	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
µ, mm ⁻¹ (Mo	0.733	0.733	0.716	0.697
Κα)				
F(000)	1344	1368	1376	1400
abs. corr.	multi scan	multi scan	multi scan	multi scan
θ _{max} , deg	28.01	30.01	30.02	30.02
no. of rflns	39975	40276	79241	40996
measd				
no. of unique	6730	8167	8369	8570
rfins				
no. of rfins	6546	/9//	8327	8402
no. of params	350	375	372	367
$R_1 (l > 2\sigma(l))$	0.0369	0.0282	0.0295	0.0316
[a]				
R1 (all data)	0.0415	0.0361	0.0309	0.0360
wR ₂ (all data)	0.0988	0.0732	0.0804	0.0881
Diff.Four.peak	-0.49/0.99	-0.432/0.795	-0.543/1.217	-0.580/0.967
s				
min/max, eÅ ⁻³				

	7a	11a	11c	12a CHCl ₃
formula	C ₂₈ H ₃₃ F ₆ NP ₂ Ru	C ₄₁ H ₃₇ CIN ₂ P ₂ Ru	C ₃₇ H ₄₅ BrN ₂ P ₂ Ru	C46H43BCI4N8P2
				Ru
fw	660.56	756.19	760.67	1023.50
cryst.size, mm	0.47 x 0.36 x	0.62 x 0.54 x	0.36 x 0.16 x 0.14	0.60 x 0.36 x
	0.21	0.40		0.20
space group	P2 ₁ /n	P21	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a, Á	8.9199(4)	10.0363(6)	9.9377(8)	11.005(2)
b, Â	15.6117(7)	18.0314(11)	17.1237(14)	21.850(3)
c, A	20.3315(10)	10.3864(6)	40.424(3)	20.272(3)
a, deg	90	90	90	90
β, deg	93.2190(10)	113.9680(10)	96.683(2)	103.544(2)
γ, deg	90	90	90	90
V, A ³	2826.8.(2)	1717.54(18)	8832.2(10)	4738.7(12)
Z	4	2	8	4
ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.552	1.462	1.479	1.435
Т, К	173(2)	100(2)	173(2)	123(2)
μ, mm ⁻¹ (Mo	0.726	0.660	1.751	0.666
Κα)				
F(000)	1344	776	3120	2088
abs. corr.	multi scan	multi scan	multi scan	multi scan
θ _{max} , deg	27	30	25	30.08
no. of rfins	25939	32068	83439	67859
measd				
no. of unique	5719	9955	11928	13633
rfins				
no. of rfins	5560	9954	11624	11898
l>2σ(l)				
no. of params	343	430	775	598
R_1 (I > 2 σ (I))	0.0899	0.0167	0.0460	0.0291
[a]				
R ₁ (all data)	0.0992	0.0168	0.0598	0.0360
wR ₂ (all data)	0.2279	0.0443	0.1101	0.0738
Diff.Four.peak	-1.078/1.959	-0.257/0.401	-0.87/1.12	-0.497/0.762
S		J		
min/max, eÅ ⁻³				

•

	13	14 solv	19a 2C ₆ H₅F	20b·CH ₂ Cl ₂
formula	$C_{42}H_{37}F_3N_2O_3P_2$	C ₄₁ H ₃₇ F6N ₂ P ₂ Ru	C ₆₅ H ₅₈ BF ₈ N ₈ P ₂ R	$C_{50}H_{56}BCl_2F_3N_8O_3P_2R$
	RuS	Sb	uSb	uS
fw	869.81	956.51	1398.76	1150.81
cryst.size, mm	0.6 x 0.4x 0.3	0.70 x 0.25 x	0.12 x 0.04x 0.02	0.70 x 0.50 x 0.32
		0.20		
space group	Pn	P21/n (no.14)	P21/c	P-1
a, A	9.9429(12)	11.142(2)	11.403(2)	12.8141(5)
b, Å	21.374(3)	15.037(3)	17.341(4)	13.9087(6)
c, Å	18.606(2)	24.940(4)	31.492(7)	18.1289(7)
a, deg	90	90	90	86.6850(10)
β, deg	98.610(2)	100.654(3)	96.726(7)	69.9640(10)
γ, deg	90	90	90	62.7740(10)
V, Å ³	3909.6.(8)	4165(12)	6184(2)	2680.22(19)
Z	4	4	4	2
ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.478	1.615	1.502	1.426
Т, К	297(2)	173(2)	300(2)	173(2)
µ, mm ⁻¹ (Mo	0.592	1.161	0.805	0.550
Κα)				
F(000)	1776	2000	2824	1184
abs. corr.	multi scan	multi scan	multi scan	multi scan
θ_{max} , deg	30	25	23.12	30
no. of rflns	29072	27305	28346	50111
measd				
no. of unique	19397	6922	8639	15449
rfins				
no. of rflns	15960	6444	3246	14225
l>2σ(l)				
no. of params	987	508	555	676
$\begin{bmatrix} R_1 & (I > 2\sigma(I)) \\ a \end{bmatrix}$	0.0315	0.0468	0.0874	0.0272
R ₁ (all data)	0.0450	0.0735	0.2321	0.0303
wR ₂ (all data)	0.0745	0.1076	0.2634	0.0743
Diff.Four.peak	-0.424/0.346	-0.70/1.47	-0.533/0.766	-0.66/0.53
s				
min/max, eÅ ⁻³				

	24	25a	26a CH ₂ Cl ₂	29
formula	$C_{42}H_{42}F_3NO_4P_2R$	$C_{49}H_{44}N_2OP_2Ru$	$C_{58}H_{49}Cl_2F_3N_2O_3P_2R$	C ₅₅ H ₅₆ BF ₃ N ₈ O ₃ P ₂ Ru
	uS		uS	S
fw	876.84	839.87	1144.96	1139.96
cryst.size, mm	0.75 x 0.42 x 022	0.20 x 0.10 x	0.53 x 0.36 x 0.22	0.68 x 0.33 x 0.19
		0.10		
space group	P-1	P21/c	P21/n	P-1
a, A	11.6571(7))	19.73(4)	13.280(2)	12.3228(5)
b, Å	12.9967(8)	8.604(15)	12.787(2	13.8390(5)
c, A	15.1889(9)	23.50(4)	31.996(5)	17.7616(7)
a, deg	77.7180(10)	90	90	79.9100(10)
β, deg	68.6360(10)	100.43(5)	100.455(3)	83.8860(10)
γ, deg	71.8920(10)	90	90	63.8200(10)
V, Å ³	2024(2)	3924(13)	5343.1(14)	2674.74(18)
Z	2	4	4	2
$\rho_{calc}, g \text{ cm}^{-3}$	1.439	1.421	1.423	1.415
Т, К	300(2)	300(2)	173(2)	173(2)
μ, mm ⁻¹ (Mo	0.574	0.522	0.549	0.454
Κα)				
F(000)	900	1736	2244	1176
abs. corr.	multi scan	multi scan	multi scan	multi scan
θ _{max} , deg	30	25	25	30
no. of rflns	28295	6115	30407	50109
measd				
no. of unique	11616	6115	9336	15487
rfins				
no. of rflns	9693	2442	5480	14512
l>2σ(l)				
no. of params	542	404	583	717
$\begin{bmatrix} \mathbf{R}_1 & (\mathbf{I} > 2\sigma(\mathbf{I})) \\ \begin{bmatrix} \mathbf{a} \end{bmatrix}$	0.0421	0.0887	0.0641	0.0249
R ₁ (all data)	0.0542	0.2108	0.1245	0.0268
wR ₂ (all data)	0.1199	0.1988	0.1834	0.0667
Diff.Four.peak	-0.753/0.832	-0.60/0.82	-0.78/1.11	-0.32/0.46
s				
min/max, eÅ ⁻³	1			

DI Sonja Pavlik Wintergasse 20/6 A-3002 Purkersdorf

-

.

Telefon: 0043-1-58801-15340 Fax 0043-1-58801-16299 E-mail sopa@mail.zserv.tuwien.ac.at

Sonja Pavlik

.

h

Persönliche Informationen	Nationalität: Österreich geboren am 29.01.1971 in Wien Sprachkenntnisse: Englisch (fließend), Französisch, Spanisch Familienstand:ledig
Ausbildung	Dissertation am Institut für Angewandte Synthesechemie, März 2002 – Oktober 2005 Vertragsassistent am Institut seit November 2003 2. Diplomprüfung, Juni 2000 Diplomarbeit "Synthese und Reaktionen von neutralen Ruthenium Vinylidenkomplexen", Institut für Anorganische Chemie / Abteilung für Metallorganische Chemie 1. Diplomprüfung, Juni 1999 Studium Technische Chemie, Studienzweig Organische Chemie und Technologie, Oktober 1996 Chemiestudium an der Universität Wien, 1993 Studium der Lebensmittel und Biotechnologie an der Universität für Bodenkultur, 1989 Matura, Juni 1989 Neusprachliches Gynasium, 1981-1989
Stipendien	"Accionas Integradas" (Österreich / Spanien), ÖAD, 2003-2004