

# **Reaktivität von nucleophilen Carbenen und Phosphaalkinen gegenüber Rutheniumkomplexen sowie Studium der katalytischen Eigenschaften**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern  
zur Verleihung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte

## **Dissertation**

(D 386)

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Dietmar Ullrich**

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. M. Regitz

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29.09.2000

Kaiserslautern 2000

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29. September 2000

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. S. Ernst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. O. J. Scherer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. P. Binger

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Oktober 1997 und September 2000 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. M. Regitz danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, den mir gewährten Freiraum bei der wissenschaftlichen Gestaltung dieser Arbeit sowie für seine wohlwollende Unterstützung während meiner Promotionszeit.

**Meinen Eltern und  
meinen Freunden  
gewidmet**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Rutheniumcarben-Komplexe .....</b>	<b>1</b>
1.1.1	Synthese .....	1
1.1.2	Anwendungsbereiche .....	3
<b>1.2</b>	<b>Nucleophile Carbene .....</b>	<b>4</b>
1.2.1	Historische Entwicklung .....	4
1.2.2	Nucleophile Carbene in der Katalyse .....	6
<b>1.3</b>	<b>Niederkoordinierte Organophosphorchemie .....</b>	<b>8</b>
1.3.1	Historische Entwicklung .....	8
1.3.2	Phosphirene .....	9
1.3.3	1 <i>H</i> -Phosphole .....	11
1.3.4	$\eta^4$ -Diphosphet-Komplexe .....	13
1.3.5	Reaktionen von Carbenkomplexen mit Phosphaalkinen .....	16
<b>2</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Synthese von Rutheniumkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenen als Liganden und Untersuchung der katalytischen Eigenschaften .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Synthese von 1<i>H</i>-Phospholen ausgehend von Rutheniumvinylcarben-Komplexen und Phosphaalkinen .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3</b>	<b>Umsetzung von Carbonylkomplexen der 8. Gruppe mit Phosphaalkinen .....</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>EIGENE ERGEBNISSE .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Synthese von Rutheniumkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenen als Liganden und Untersuchung der katalytischen Eigenschaften .....</b>	<b>23</b>

3.1.1	Umsetzung des Cyclopentadienyl-Rutheniumkomplexes <b>81</b> mit den Imidazol-2-ylidenen <b>15a,c</b> .....	23
3.1.1.1	Umsetzung mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden ( <b>15a</b> ) .....	23
3.1.1.2	Umsetzung mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden ( <b>15c</b> ) ....	26
3.1.2	Weitere Zugangswege zu dem 2-Hydroimidazoliumchlorid <b>87</b> .....	29
3.1.3	Umsetzung von <i>p</i> -Cymol-Komplexen des Rutheniums mit nucleophilen Carbenen .....	30
3.1.3.1	Umsetzung von [Cl <sub>2</sub> Ru( <i>p</i> -Cymol)] <sub>2</sub> ( <b>92</b> ) mit den Imidazol-2-ylidenen <b>15a,c</b> .....	31
3.1.3.2	Umsetzung von [Cl <sub>2</sub> (Ru( <i>p</i> -Cymol)PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>94</b> ) mit dem Imidazol-2-yliden <b>15a</b> .....	31
3.1.3.3	Diskussion der spektroskopischen Daten.....	32
3.1.4	Umsetzung der Rutheniumalkyliden-Komplexe <b>3a</b> und <b>5b</b> mit dem N-heterocyclischen Carben <b>15c</b> .....	34
3.1.4.1	Umsetzung mit dem Benzylidenkomplex <b>5b</b> .....	35
3.1.4.1.1	Substitution von zwei Phosphanliganden .....	35
3.1.4.1.2	Substitution von einem Phosphanliganden .....	36
3.1.4.1.3	Diskussion der spektroskopischen Daten .....	36
3.1.4.2	Umsetzung mit dem Rutheniumvinylcarben-Komplex <b>3a</b> .....	38
3.1.4.3	Grenzen der Reaktion .....	39
3.1.5	Umsetzung von Dodecacarbonyltriruthenium ( <b>76</b> ) mit dem nucleophilen Carben <b>15a</b> .....	40
3.1.6	Katalytische Reaktionen .....	44
3.1.6.1	Ringschlußmetathese (RCM) .....	45
3.1.6.1.1	Umsetzung mit Diallylmalonsäurediethylester ( <b>105</b> ) .....	45
3.1.6.1.2	Umsetzung mit 1,7-Octadien ( <b>107</b> ) .....	46
3.1.6.1.3	Umsetzung mit Diallylsulfid ( <b>112</b> ) .....	48
3.1.6.1.4	Grenzen der Reaktion .....	50
3.1.6.2	Synthese von Alkenen ausgehend von Diazoessigsäureethylester ( <b>103</b> ) ..	51
3.1.6.3	Dimerisierung von Phenylacetylen ( <b>104</b> ) .....	52
3.1.6.4	Fazit .....	54

<b>3.2</b>	<b>Synthese und Reaktivität der 1<i>H</i>-Phosphole <b>69</b> und der 1<i>H</i>-Phosphirene <b>37</b> ....</b>	<b>55</b>
3.2.1	Reaktion von Dichloro-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium ( <b>3a</b> ) mit den Phosphaalkinen <b>25</b> .....	55
3.2.1.1	Darstellung der 1 <i>H</i> -Phosphole <b>69</b> .....	55
3.2.1.2	Darstellung der 1-Chlor-1 <i>H</i> -phosphirene <b>37</b> .....	58
3.2.1.3	Mechanistische Überlegungen zur Phosphirenbildung .....	61
3.2.1.4	Variation der Reaktionsbedingungen .....	62
3.2.2	Reaktion von Dibromo-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium ( <b>124</b> ) mit den Phosphaalkinen <b>25</b> .....	64
3.2.3	Reaktion von Dichloro(3-phenyl-but-2-enyliden)bis(triphenylphosphan)ruthenium ( <b>126</b> ) mit <i>tert</i> -Butylphosphaalkin ( <b>25a</b> ) .....	66
3.2.3.1	Optimierte Synthese von Dichloro(3-phenyl-but-2-enyliden)bis-(triphenylphosphan)ruthenium ( <b>126</b> ) .....	67
3.2.3.2	Darstellung des 1 <i>H</i> -Phosphols <b>127</b> .....	68
3.2.4	Grenzen der Reaktion .....	73
3.2.5	Umsetzung des 1 <i>H</i> -Phosphols <b>69b</b> mit Schwefel .....	74
3.2.6	Hydrolyse des Phosphirens <b>37b</b> .....	76
<b>3.3</b>	<b>Umsetzung von Carbonylkomplexen der 8. Gruppe mit Phosphaalkinen .....</b>	<b>79</b>
3.3.1	Umsetzung von Dodecacarbonyltriseisen ( <b>80</b> ) mit den Phosphaalkinen <b>25a,b</b> .....	79
3.3.2	Umsetzung von Dodecacarbonyltriruthenium ( <b>76</b> ) mit den Phosphaalkinen <b>25a,b</b> .....	81
3.3.3	Umsetzung von Dodecacarbonyltriosmium ( <b>77</b> ) mit <i>tert</i> -Butylphosphaalkin ( <b>25a</b> ) .....	84
3.3.4	Vergleich der spektroskopischen Daten der Diphosphet-Komplexe <b>56</b> , <b>140</b> und <b>141</b> .....	86
3.3.5	Vergleich der spektroskopischen Daten der Cluster <b>78</b> und <b>79</b> .....	88
3.3.6	Umsetzung des Rutheniumcarben-Komplexes <b>102</b> mit <i>tert</i> -Butylphosphaacetylen ( <b>25a</b> ) .....	90
<b>3.4</b>	<b>Umsetzung von Rheniumkomplexen mit <i>tert</i>-Butylphosphaacetylen <b>25a</b> .....</b>	<b>93</b>

<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>94</b>
<b>4.1</b>	<b>Synthese von Rutheniumkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenen als Liganden und Untersuchung der katalytischen Eigenschaften .....</b>	<b>95</b>
<b>4.2</b>	<b>Synthese und Reaktivität der 1<i>H</i>-Phosphole <b>69</b> und der 1<i>H</i>-Phosphirene <b>37</b> ..</b>	<b>102</b>
<b>4.3</b>	<b>Umsetzung von Carbonylkomplexen der 8. Gruppe mit Phosphaalkinen .....</b>	<b>106</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>108</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechnik und Geräte .....</b>	<b>108</b>
<b>5.2</b>	<b>Ausgangsverbindungen .....</b>	<b>111</b>
<b>5.3</b>	<b>Umsetzung von Rutheniumkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenen .....</b>	<b>112</b>
5.3.1	Umsetzung von Chloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-bis(triphenylphosphan)-ruthenium(II) ( <b>81</b> ) mit den nucleophilen Carbenen <b>15</b> .....	112
5.3.1.1	Umsetzung mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden ( <b>15a</b> ) .....	112
5.3.1.2	Umsetzung mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden ( <b>15c</b> ) ..	113
5.3.2	Umsetzung der <i>p</i> -Cymol-Ruthenium-Komplexe <b>92</b> und <b>94</b> mit den nucleophilen Carbenen <b>15</b> .....	115
5.3.2.1	Darstellung von Dichloro(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methylbenzol)ruthenium(II) ( <b>93a</b> ) .....	115
5.3.2.2	Darstellung von Dichloro(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methylbenzol)ruthenium(II) ( <b>93b</b> ) .....	117
5.3.3	Umsetzung der Rutheniumalkyliden-Komplexe <b>3a</b> und <b>5b</b> mit dem N-heterocyclischen Carben <b>15c</b> .....	119
5.3.3.1	Umsetzung mit 2.2 Äquivalenten <b>15c</b> .....	119
5.3.3.1.1	Umsetzung mit dem Benzylidenkomplex <b>5b</b> .....	120
5.3.3.1.2	Umsetzung mit dem Vinylcarben-Komplex <b>3a</b> .....	122
5.3.3.2	Umsetzung mit 1.1 Äquivalenten <b>15c</b> .....	124
5.3.4	Umsetzung von Dodecacarbonyltriruthenium ( <b>76</b> ) mit dem nucleophilen Carben <b>15a</b> .....	126

<b>5.4</b>	<b>Katalytische Reaktionen</b> .....	128
5.4.1	Ringschlußmetathese .....	128
5.4.1.1	Umsetzung mit Diallylmalonsäurediethylester ( <b>105</b> ) .....	128
5.4.1.2	Umsetzung mit 1,7-Octadien ( <b>107</b> ) .....	130
5.4.1.3	Umsetzung mit Diallylsulfid ( <b>112</b> ) .....	131
5.4.2	Alkensynthese durch Umsetzung mit Diazoessigsäureethylester ( <b>103</b> ) ..	133
5.4.3	Dimerisierung von Phenylacetylen ( <b>104</b> ) .....	134
<b>5.5</b>	<b>Synthese und Reaktivität der 1H-Phosphole 69 und der 1H-Phosphirene 37</b> ..	136
5.5.1	Darstellung der 1H-Phosphole <b>69</b> und <b>127</b> .....	136
5.5.1.1	2- <i>tert</i> -Butyl-1,3-diphenyl-1H-phosphol ( <b>69a</b> ) .....	136
5.5.1.2	2-(1,1-Dimethylpropyl)-1,3-diphenyl-1H-phosphol ( <b>69b</b> ) .....	138
5.5.1.3	2-(1-Adamantyl)-1,3-diphenyl-1H-phosphol ( <b>69c</b> ) .....	140
5.5.1.4	2-(1-Methylcyclohexyl)-1,3-diphenyl-1H-phosphol ( <b>69d</b> ) .....	142
5.5.1.5	Synthese von 2- <i>tert</i> -Butyl-3-methyl-1-phenyl-1H-phosphol ( <b>127A</b> ) oder von 2- <i>tert</i> -Butyl-1-methyl-3-phenyl-1H-phosphol ( <b>127B</b> ) .....	144
5.5.2	Darstellung der 1-Chlor-1H-phosphirene <b>37a,b</b> .....	145
5.5.2.1	2,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1-chlor-1H-phosphiren ( <b>37a</b> ) .....	145
5.5.2.2	1-Chlor-2,3-di(1,1-dimethylpropyl)-1H-phosphiren ( <b>37b</b> ) .....	146
5.5.3	Umsetzung des 1H-Phosphols <b>69b</b> mit Schwefel .....	148
5.5.4	Hydrolyse des 1H-Phosphirens <b>37b</b> .....	150
<b>5.6</b>	<b>Umsetzung von Dichloro-tris(triphenylphosphan)ruthenium (1b) mit 3-Methyl- 3-phenylcyclopropen (2b)</b> .....	151
<b>5.7</b>	<b>Umsetzung von Carbonylkomplexen der 8. Gruppe mit Phosphaalkinen</b> .....	152
5.7.1	Umsetzung von Dodecacarbonyltriseisen ( <b>80</b> ) mit den Phosphaalkinen <b>25</b> .....	152
5.7.1.1	Umsetzung mit <i>tert</i> -Butylphosphaalkin ( <b>25a</b> ) .....	153
5.7.1.2	Umsetzung mit <i>tert</i> -Pentylphosphaalkin ( <b>25b</b> ) .....	154
5.7.2	Umsetzung von Dodecacarbonyltriruthenium ( <b>76</b> ) mit den Phosphaalkinen <b>25</b> .....	155
5.7.2.1	Umsetzung mit <i>tert</i> -Butylphosphaalkin ( <b>25a</b> ) .....	156
5.7.2.2	Umsetzung mit <i>tert</i> -Pentylphosphaacetylen ( <b>25b</b> ) .....	158

5.7.3	Umsetzung von Dodecacarbonyltriosmium ( <b>77</b> ) mit <i>tert</i> - Butylphosphaalkin ( <b>25a</b> ) .....	161
5.7.4	Umsetzung des Rutheniumcarben-Komplexes <b>102</b> mit <i>tert</i> - Butylphosphaacetylen ( <b>25a</b> ) .....	163
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>165</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
1-Ad	1-Adamantyl
Ar	Aryl
Bn	Benzyl
Bu	<i>n</i> -Butyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
CI	Chemische Ionisation
COD	Cyclooctadien
COT	Cyclooctatetraen
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
<i>p</i> -Cymol	1-Isopropyl-4-methylbenzol
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
dppm	1,2-Bis(diphenylphosphano)methan
DSR	Druckschlenkrohr
EI	Elektronenstoßinduzierte Ionisation
Et	Ethyl
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LM	Lösungsmittel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me	Methyl
MecHex	1-Methyl-cyclohexyl
MecPen	1-Methyl-cyclopentyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
Mes*	Supermesityl (2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
Naph	1-Naphtyl
<sup>t</sup> Pen	<i>tert</i> -Pentyl
Ph	Phenyl
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
RCM	Ringschlußmetathese
ROMP	Ringöffnende Metathesepolymerisation
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Tms	Trimethylsilyl
Tol	<i>p</i> -Tolyl
$\lambda^x$	Bindigkeit
$\sigma^y$	Koordinationszahl
$\eta^z$	Haptizität

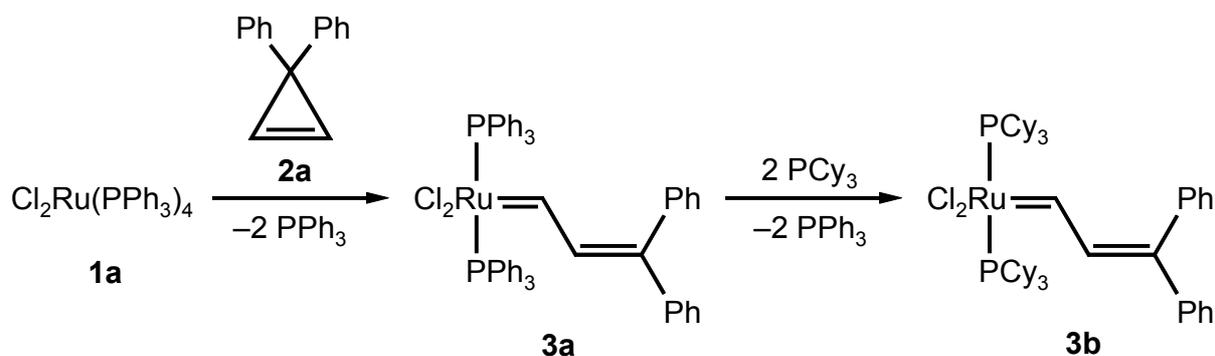
# 1 EINLEITUNG

## 1.1 Rutheniumcarben-Komplexe

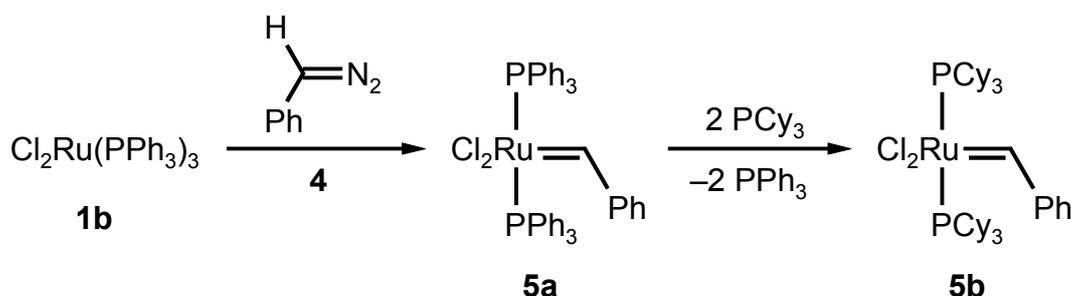
Durch die von *Grubbs* et al. synthetisierten Dichlorodiphosphanalkyliden-Komplexe des Rutheniums<sup>[1]</sup> wurde die Olefinmetathese revolutioniert. Da diese Katalysatoren im Gegensatz zu den Komplexen der frühen Übergangsmetalle<sup>[2]</sup> eine außergewöhnlich hohe Toleranz gegenüber Luftsauerstoff und funktionellen Gruppen aufweisen, zusätzlich ein hohes Maß an Aktivität und Beständigkeit besitzen, werden sie zunehmend in der organischen Synthese eingesetzt.<sup>[3,4]</sup>

### 1.1.1 Synthese

Zur Darstellung der rutheniumhaltigen katalytischen Systeme sind verschiedene Synthesestrategien erstellt worden. So synthetisierte *Grubbs* den Rutheniumvinylcarben-Komplex **3b** ausgehend von dem Dichlororutheniumphosphan-Komplex **1a** und 3,3-Diphenylcyclopropen (**2a**) und einem nachfolgendem Ligand-Austausch durch Tricyclohexylphosphan.<sup>[1c,5]</sup> Auch von polymergebundenen<sup>[6]</sup> bzw. wasserlöslichen Derivaten<sup>[7]</sup> von **3b** wurde berichtet.

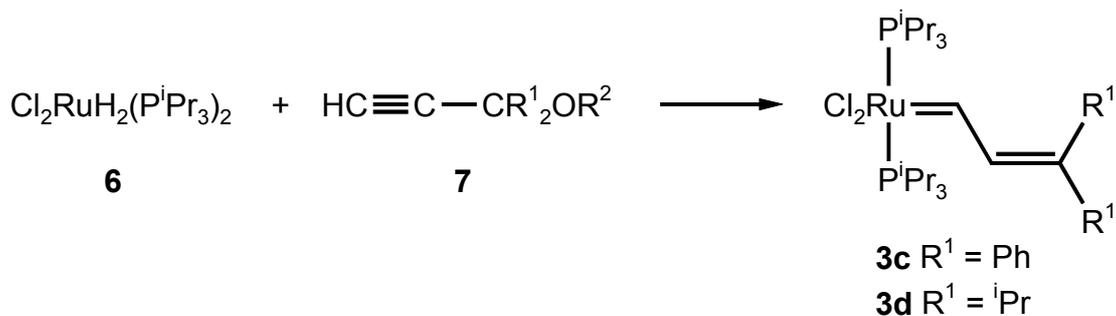


Zur Darstellung des inzwischen kommerziell erhältlichen Rutheniumbenzyliden-Komplexes **5b** verwendet man als Carbenvorstufe Phenyldiazomethan (**4**) anstelle des Cyclopropens **2a**.<sup>[1e,f]</sup>



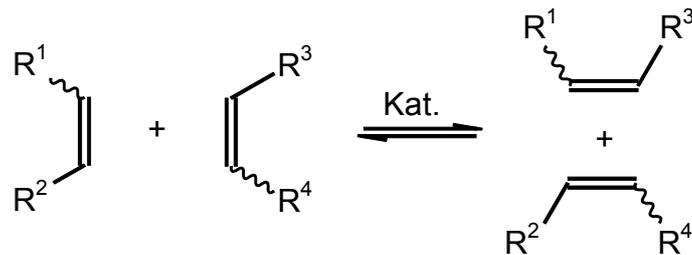
Neben der Möglichkeit die Phosphanliganden der Rutheniumcarben-Komplexe **3a** und **5a** auszutauschen, ist es auch möglich, die Alkylideneinheit und die Halogenliganden zu variieren. Durch diese Modifizierungen ergeben sich neue Katalysatoren mit den unterschiedlichsten Aktivitäten und Eigenschaften.<sup>[1f,8]</sup>

Inzwischen wurden weitere Synthesemethoden entwickelt, um auf den Einsatz der schwierig zu erhaltenen bzw. in der Handhabung problematischen Carbenvorstufen wie Cyclopropen oder Diazoalkan verzichten zu können. So hat sich die Synthese ausgehend von Rutheniumhydrido-Komplexen und verschiedenartigen Ethylen- und Acetylderivaten etabliert.<sup>[9]</sup> Beispielsweise führt die Umsetzung des Dichlorodihydrido-Komplexes **6** mit den Propargylalkoholen **7** zu den Vinylcarben-Komplexen **3**.<sup>[9b]</sup>



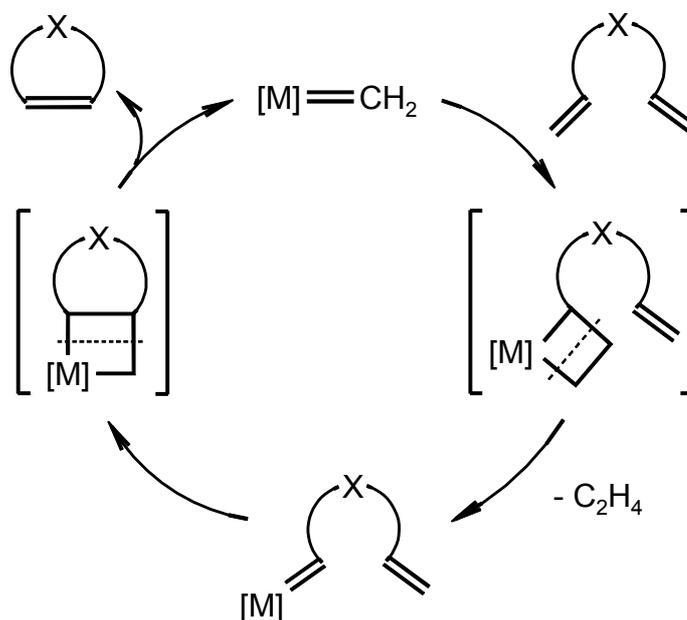
### 1.1.2 Anwendungsbereiche

Wie bereits erwähnt spielen Rutheniumcarben-Komplexe eine große Rolle in der Olefinmetathese. Dabei handelt es sich um eine Übergangsmetall-katalysierte Reaktion, bei der zwischen zwei substituierten Alkenen formal Alkylidengruppen ausgetauscht werden.



Besondere funktionelle Gruppen sind dabei nicht erforderlich, in einigen Fällen sogar hinderlich.

Die Anwendungsbreite der Olefinmetathese hat sich in den letzten Jahren enorm vergrößert. Neben der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) hat insbesondere die Ringschlußmetathese (RCM) seit ihrer Entdeckung durch *Tsuji* et al.<sup>[10]</sup> als Baustein zur Synthese organischer und bioorganischer Substanzen stetig an Bedeutung gewonnen.<sup>[3,4]</sup>



Mechanistisch gesehen kommt es bei der RCM durch Reaktion eines  $\alpha,\omega$ -Diens mit einem Rutheniumcarben-Komplex zuerst zur Bildung eines Ruthenacyclobutans, welches unter Abspaltung von Ethylen einen weiteren Carbenkomplex ergibt. Durch anschließende Ausbildung eines weiteren Ruthenacyclobutans, gefolgt von der Eliminierung des Carbenkomplexes, erhält man ein cyclisches Olefin als Endprodukt.

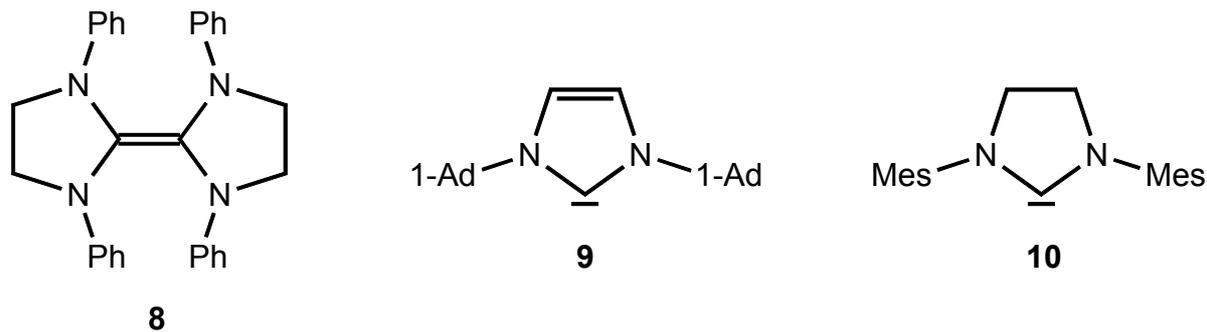
Die RCM kann besonders erfolgreich zur Synthese kleiner Carbo-<sup>[1b,11]</sup> und Heterocyclen,<sup>[1b,11a,12]</sup> Bicyclen,<sup>[11b,13]</sup> Makrocyclen<sup>[11a,11c,14]</sup> und auch zur Naturstoffsynthese<sup>[15]</sup> herangezogen werden. Die Verwendung der rutheniumhaltigen Katalysatoren in der ROMP ist vor allem für die Polymerchemie von Bedeutung.<sup>[1d,1g,11b,16]</sup> Weitere synthetisch wertvolle Anwendungsgebiete sind die Alkinkupplung<sup>[17]</sup> und die Kreuzmetathese<sup>[1f,16a,18]</sup>.

## 1.2 Nucleophile Carbene

### 1.2.1 Historische Entwicklung

Nachdem nucleophile Carbene lange Zeit eine wenig beachtete Stoffklasse darstellten, sind sie in den letzten Jahren wieder stärker ins Blickfeld gerückt,<sup>[19]</sup> nicht zuletzt deshalb, weil sie als Liganden mit ausgezeichneten Eigenschaften in der Homogenkatalyse ihre Anwendung finden.

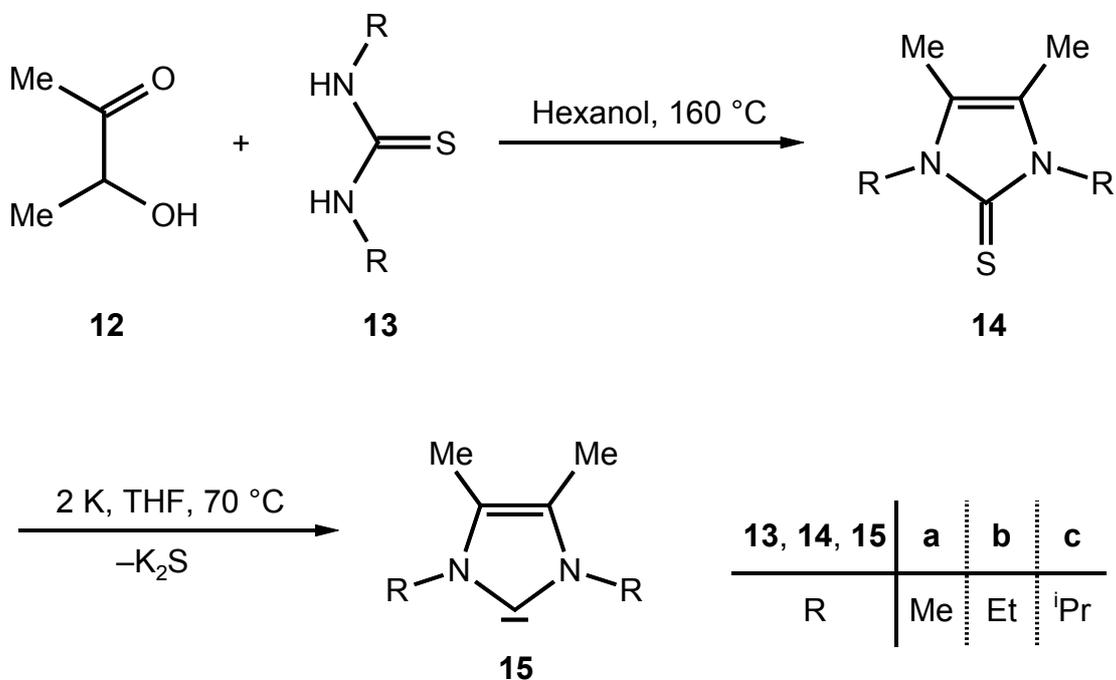
Der erste ernstzunehmende Versuch, nucleophile Carbene darzustellen, stammt aus der Arbeitsgruppe von *Wanzlick*.<sup>[20]</sup> Allerdings erhielt man nur das dimere elektronenreiche Olefin **8** (siehe Seite 5). Kreuzungsexperimente von *Lemal* et al. sollen belegen, daß dieses nicht mit der entsprechenden monomeren Form im Gleichgewicht liegt.<sup>[21]</sup> Durch neuere Untersuchungen von *Denk* et al. wurde dieses Ergebnis allerdings wieder in Frage gestellt.<sup>[22]</sup> 1991 gelang die Isolierung des ersten N-heterocyclischen Carbens **9** als farbloser, kristalliner Feststoff durch *Arduengo*,<sup>[23]</sup> welcher kurze Zeit später auch erstmals ein monomeres C-C-gesättigtes Analogon **10** darstellen konnte.<sup>[24]</sup>



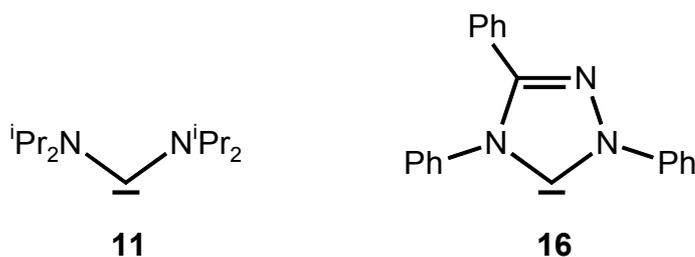
Einen weiteren Höhepunkt stellt die Synthese des acyclischen Bis(diisopropylamino)carbens (**11**) (siehe Seite 6) dar.<sup>[25]</sup>

Die nucleophilen Carbene **9-11** wurden alle nach dem gleichen Syntheseprinzip, der Deprotonierung der entsprechenden Amidinsalze, hergestellt.

*Kuhn* et al. eröffneten 1993 einen konzeptionell neuen Weg, der über einen zweistufigen Prozeß verläuft ( $\rightarrow$  **15**).<sup>[26]</sup>

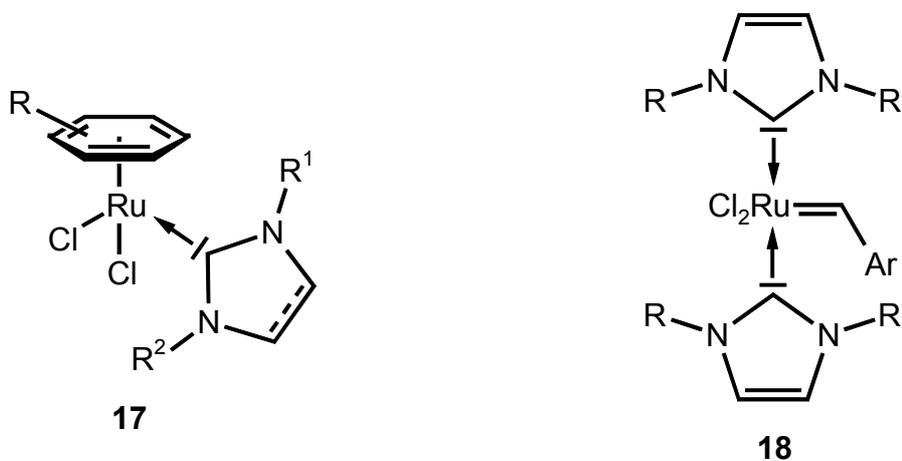


Schließlich konnten *Enders* et al. 1995 die Palette der stabilen nucleophilen Carbene mit der Isolierung des 1,2,4-Triazol-5-ylidens **16** erweitern.<sup>[27]</sup>



### 1.2.2 Nucleophile Carbene in der Katalyse

Übergangsmetallkomplexe mit nucleophilen Carbenen als Liganden zeichnen sich in der Regel durch eine hohe Stabilität gegenüber Hitze, Sauerstoff und Feuchtigkeit aus.<sup>[19b,d]</sup> Das prädestiniert sie für den Einsatz in der Homogenkatalyse. Als wichtige Anwendungsgebiete seien genannt: *Heck*-Olefinierung<sup>[28]</sup> (auch Alkin- und *Suzuki*-Kupplung<sup>[28b]</sup>), Hydrierung von Olefinen<sup>[29]</sup>, Hydrosilylierung von Alkenen, Alkinen und Ketonen<sup>[29,30]</sup> sowie die Acetylendimerisierung<sup>[31]</sup>. Rutheniumkomplexe der Form  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\eta^6\text{-Aren})\text{L}]$  **17** (L = nucleophiles Carben) katalysieren die Ringschlußmetathese<sup>[32]</sup> (RCM) sowie nach Untersuchungen von *Çetinkaya* und *Dixneuf* auch die Cyclopropanierung von Olefinen<sup>[33]</sup> und die Furansynthese<sup>[34]</sup>.



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$

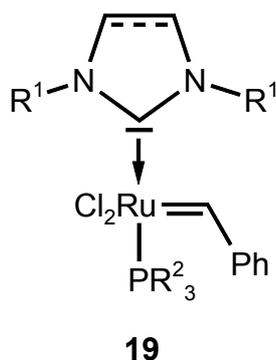
Aren =  $\text{C}_6\text{Me}_6$ , *p*-Cymol

$\text{R} = ^i\text{Pr}, \text{Cy}, \text{CHMePh}, \text{CHMeNaph}$

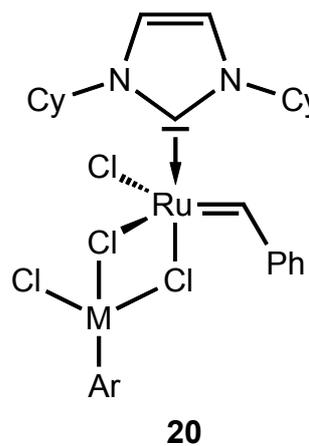
Ar = *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$ , mit X = H, Cl

Die Synthese von Ruthenium(II)-Carbenkomplexen und deren katalytischen Eigenschaften werden derzeit intensiv erforscht. 1998 veröffentlichten *Herrmann* et al. einen Zugang zu den Rutheniumalkyliden-Komplexen **18**, welche zwei N-Heterocyclencarbene als Liganden enthalten.<sup>[35]</sup> In der Folgezeit konnten - auch von *Grubbs* und *Nolan* - gemischte Komplexe **19** isoliert werden, die als Strukturinkremente eine Alkylidengruppe, ein Phosphan sowie ein nucleophiles Carben besitzen.<sup>[36]</sup> Schließlich entwickelte wiederum die Arbeitsgruppe von *Herrmann* die homo- und heterobimetallischen Rutheniumalkyliden-Komplexe **20**.<sup>[36a,b]</sup>

Diese neue Generation von Metathese-Katalysatoren zeigen hervorragende Ergebnisse und Eigenschaften, so z. B. in der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) von Cycloocten und Norbornenen.<sup>[35,36b,h,37]</sup> Daneben ermöglichen sie sogar die Synthese von trisubstituierten Alkenen (durch Kreuzkupplungsmetathese)<sup>[36e,f,38]</sup> sowie von tetrasubstituierten Cycloalkenen (durch RCM)<sup>[35,36c,d,f,g,h,38,39]</sup>, was früher eine ausschließliche Domäne der wesentlich empfindlicheren *Schrock*-Katalysatoren war.



$R^1 = \text{}^t\text{Bu, Cy, Mes,}$   
 $\text{CHMePh, CHMeNaph}$   
 $R^2 = \text{Ph, Cy}$

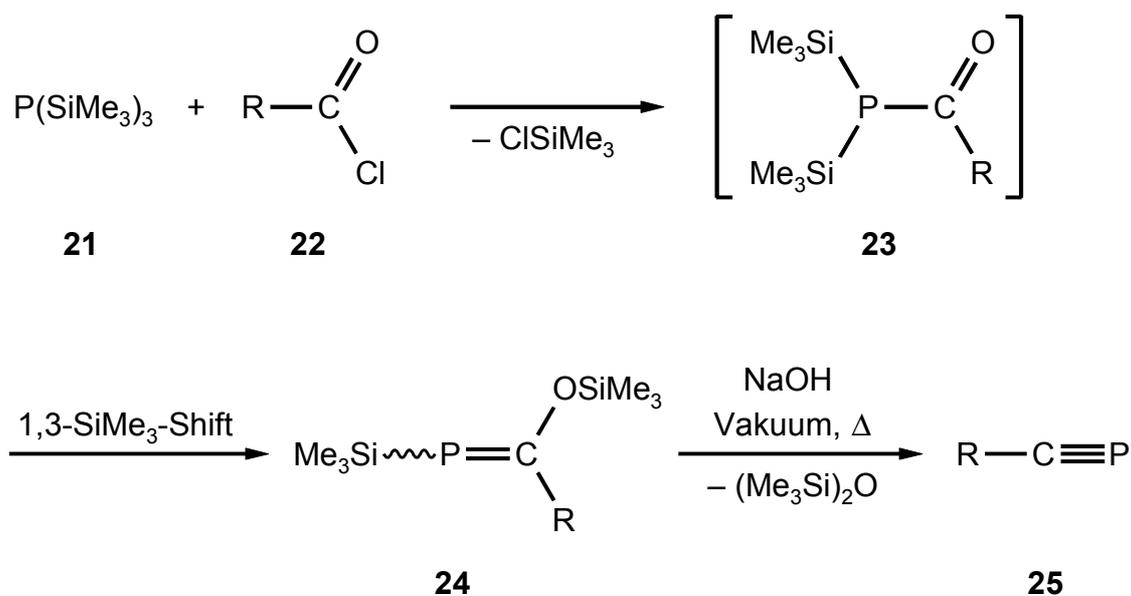


$M = \text{Ru, Os, Rh, Ir}$   
 $\text{Ar} = \text{Cp}^*, p\text{-Cymol, } \eta^5\text{-(1,3-}^t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3)$

## 1.3 Niederkoordinierte Organophosphorchemie

### 1.3.1 Historische Entwicklung

Nachdem *Gier* bereits 1961 die Doppelbindungsregel<sup>[40]</sup> durch die Synthese von Methylidinphosphan aus Phosphorwasserstoff im rotierenden Lichtbogen widerlegen konnte,<sup>[41]</sup> isolierten *Dimroth* und *Hoffmann* drei Jahre später die ersten stabilen Phosphamethincyaninkationen.<sup>[42]</sup> Weitere Meilensteine auf dem Gebiet der niederkoordinierten Phosphorverbindungen war die Darstellung von 2,4,6-Triphenylphosphabenzol durch *Märkl*<sup>[43]</sup> sowie die Isolierung des unsubstituierten Grundkörpers durch *Ash*<sup>[44]</sup>. Schließlich eröffnete *Becker* 1981 - ausgehend von den entsprechenden Phosphaalkenen **24** - einen Syntheseweg zu den bei Raumtemperatur stabilen  $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkinen **25**,<sup>[45]</sup> deren Herstellungsverfahren in der Arbeitsgruppe *Regitz* optimiert und auf eine breite Basis gestellt wurden.<sup>[46]</sup> Damit war der Grundstein für eine stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der phosphororganischen Chemie gelegt, was sich in einer Vielzahl von Übersichtsartikeln und Monographien niederschlägt.<sup>[47]</sup>

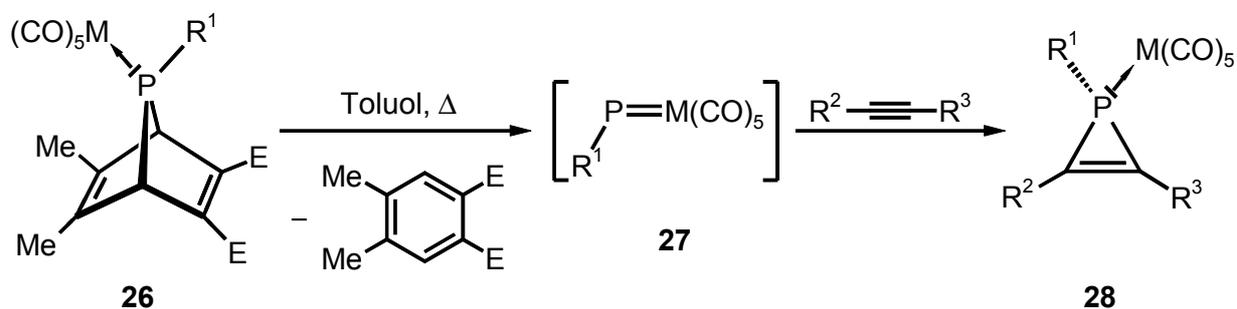


R = <sup>t</sup>Bu, CMe<sub>2</sub>Et, 1-Ad, MecHex, ...

### 1.3.2 Phosphirene

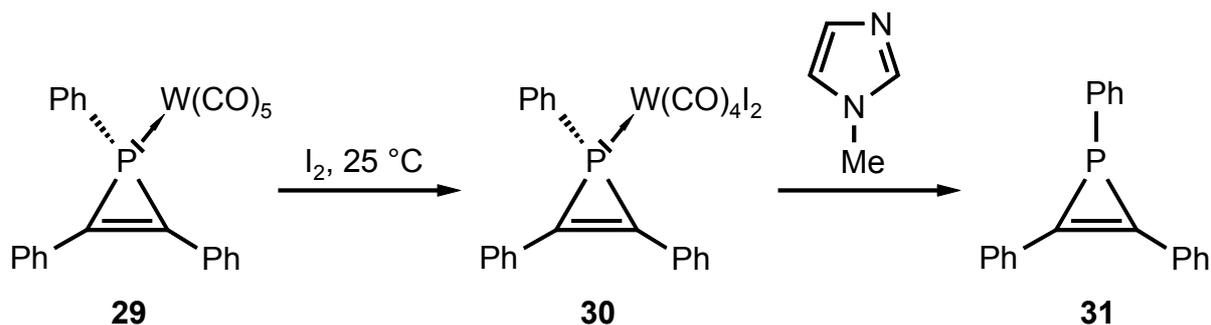
Im Gegensatz zu 1*H*-Azirinen, die bislang nur in Matrix spektroskopisch nachgewiesen werden konnten,<sup>[48]</sup> sind 1*H*-Phosphirene erstaunlich stabil und durch eine Vielzahl von Darstellungsmethoden zugänglich<sup>[47,49]</sup>. Die Isolation der instabileren 2*H*-Phosphirene stellt dagegen die Ausnahme dar.<sup>[50]</sup> 1*H*-Phosphirene sind keine Antiaromaten, da dreifach koordinierender Phosphor eine große Inversionsbarriere besitzt,<sup>[51]</sup> welche durch den Einbau in ein Dreiringsystem noch erhöht wird.<sup>[52]</sup>

Die erste zweifelsfreie Synthese eines komplexierten Phosphirens gelang *Mathey* et al. 1982 durch Erhitzen von 7-Phosphanorbodien-Komplexen **26** in Gegenwart von Alkinen.<sup>[53]</sup> Als Zwischenstufe treten dabei die  $\eta^1$ -1*H*-Phosphiniden-Metallkomplexe **27** auf. Diese können inzwischen auch aus Dialkylaminophosphan- oder Phosphiran-Komplexen generiert werden.<sup>[49a,54]</sup>

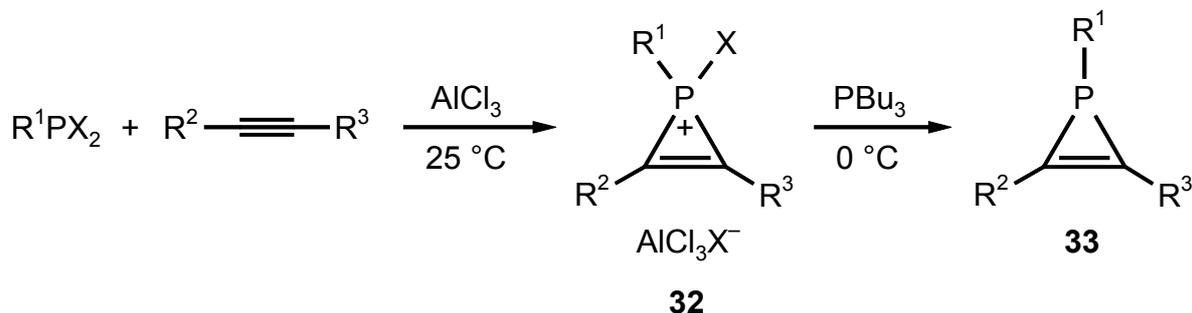


E = CO<sub>2</sub>Me; M = W, Cr; R<sup>1</sup> = Ph, Et

Durch Dekomplexierung des  $\eta^1$ -1*H*-Phosphiren-Wolframkomplexes **29** konnte wiederum *Mathey* erstmals das freie Phosphiren **31** isolieren. In dem zweistufigen Prozeß erfolgt zunächst die Oxidation des Wolframfragmentes durch Jod. Anschließend wird die P/W-Bindung durch N-Methylimidazol gespalten, wobei das unkomplexierte 1*H*-Phosphiren **31** freigesetzt wird.<sup>[55]</sup>



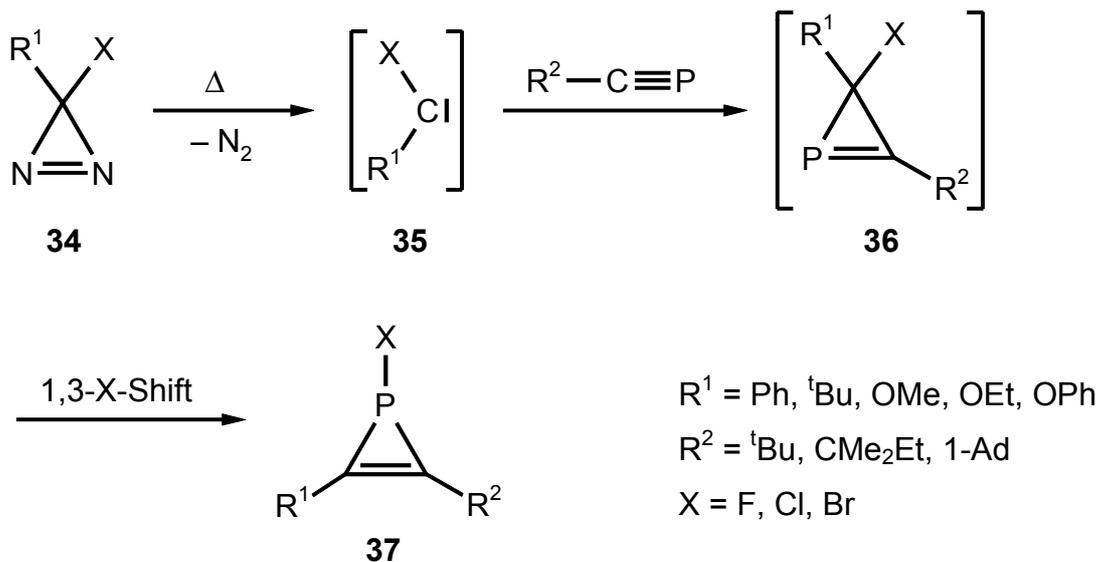
Durch Umsetzung von Dihalogenphosphanen mit Acetylenen in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid können leicht die 1-Halogen- $\lambda^5$ -1*H*-phosphireniumsalze **32** zugänglich gemacht werden. Durch anschließende Reduktion dieser Salze mittels Tributylphosphan gelangt man zu den Phosphirenen **33**.<sup>[56]</sup> Wenn sich am Phosphoratom ein sterisch aufwendiger Rest befindet, können sogar terminale Alkene eingesetzt werden.<sup>[57]</sup>



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{}^t\text{Bu}, \text{Ph}, \text{Mes}$

$\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$

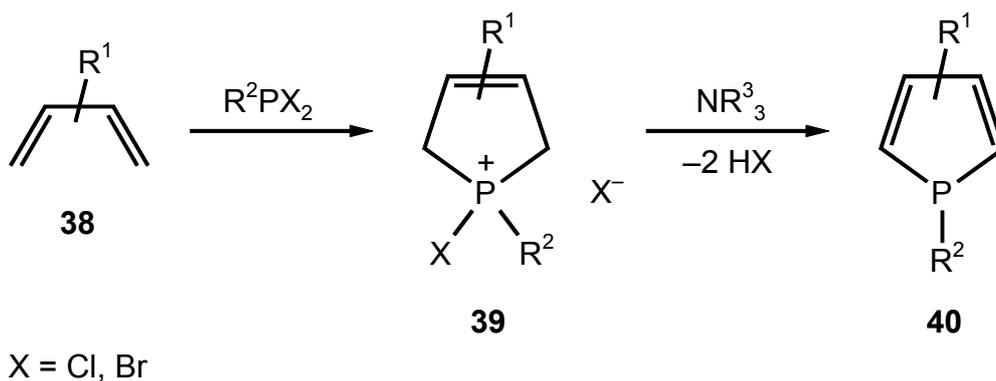
Ein interessanter Zugang zu 1-Halogen-1*H*-phosphirenen wurde von *Wagner* im Arbeitskreis *Regitz* gefunden.<sup>[58]</sup> Durch Thermolyse von 3-Halogen-diazirinen **34** werden intermediär Carbene generiert, welche mit Phosphaalkinen eine [2+1]-Cycloaddition zu den 2*H*-Phosphirenen **36** eingehen. Diese isomerisieren sofort durch einen 1,3-Halogen-Shift zu den thermodynamisch stabileren 1*H*-Phosphirenen **37**.



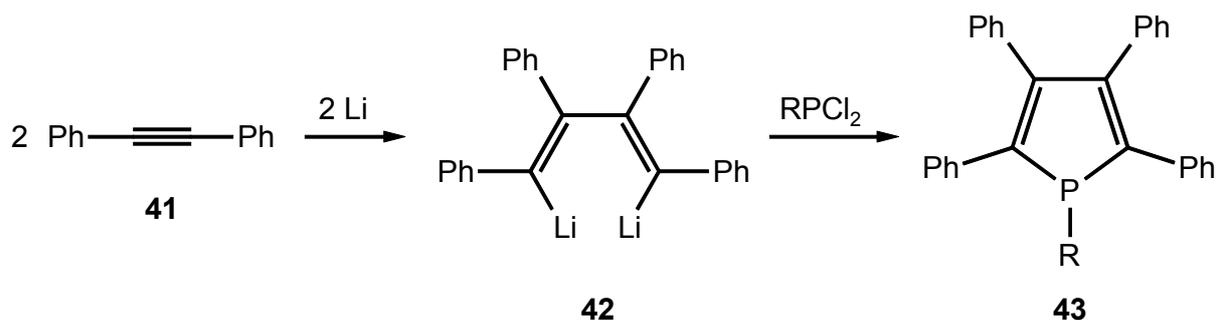
### 1.3.3 1H-Phosphole

Im Gegensatz zu Pyrrolen sind 1H-Phosphole nur schwach aromatisch. Die Stabilisierung des planaren Zustandes durch elektronische Delokalisierung reicht nicht aus, um die hohe Inversionsbarriere des  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphors zu überwinden. Deshalb sind Phosphole im Grundzustand pyramidal, wobei aber die Inversionbarriere am Phosphor vergleichsweise gering ist.<sup>[59]</sup>

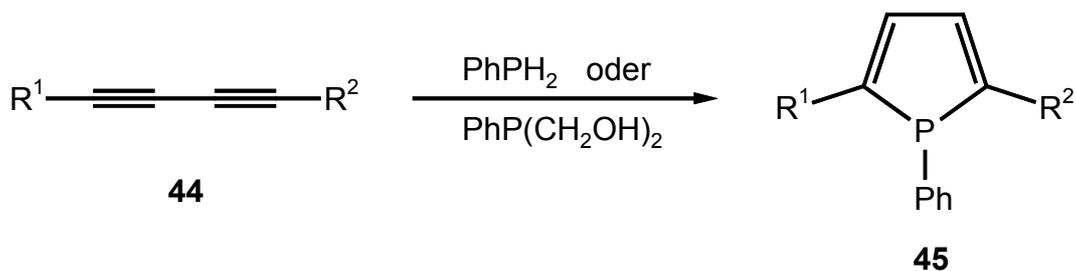
Eine der einfachsten und zugleich fruchtbarsten Methoden, 1H-Phosphole darzustellen, startet mit der *McCormack*-Reaktion. Durch Cycloaddition von Dihalogenphosphanen mit 1,3-Dienen **38** entstehen dabei die 3-Phospholeniumsalze **39**,<sup>[60]</sup> welche dann durch Amine zu den entsprechenden Phospholen **40** dehydrohalogeniert werden können.<sup>[61]</sup>



Die fünffach substituierten 1H-Phosphole **43** können durch Kondensation von 1,4-Dilithiobutadienen **42** mit Dihalogenphosphanen hergestellt werden.<sup>[62]</sup>

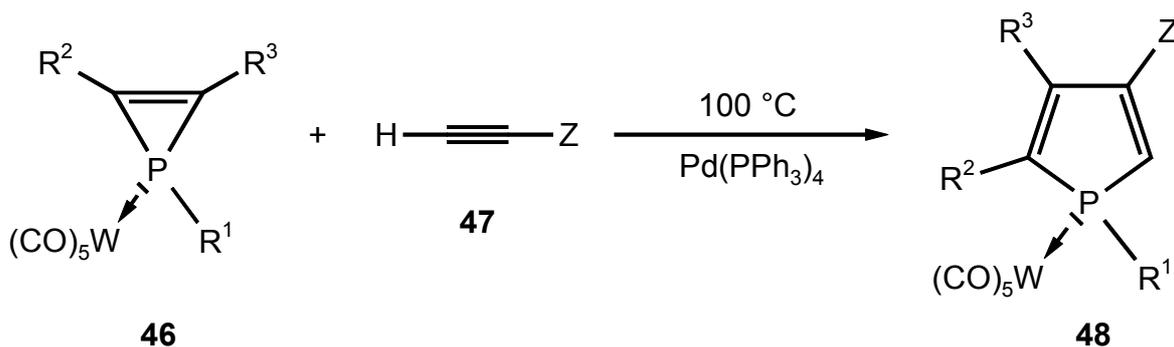


Anstelle von Dihalogenphosphanen als phosphorhaltige Edukte kann auch Phenylphosphan (oder ein Syntheseäquivalent davon) als Ausgangsverbindung eingesetzt werden. Bei der von Märkl<sup>[63]</sup> gefundenen Synthese können allerdings nur 1,2,5-trisubstituierte Phosphole **45** erhalten werden.<sup>[64]</sup>



$R^1, R^2 = Me, ^iPr, Ph, \dots$

Eine Methode, bei der ein  $PC_2$ -Baustein mit einer  $C_2$ -Einheit kombiniert wird, geht von den wolframkomplexierten Phosphirenen **46** aus (vergleiche Kapitel 1.3.2). Mittels palladiumkatalysierter Insertion von terminalen Alkinen gelangt man zu den Komplexen **48**, welche mit 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan (dppe) in die metallfreien 1*H*-Phosphole umgewandelt werden können.<sup>[65]</sup>

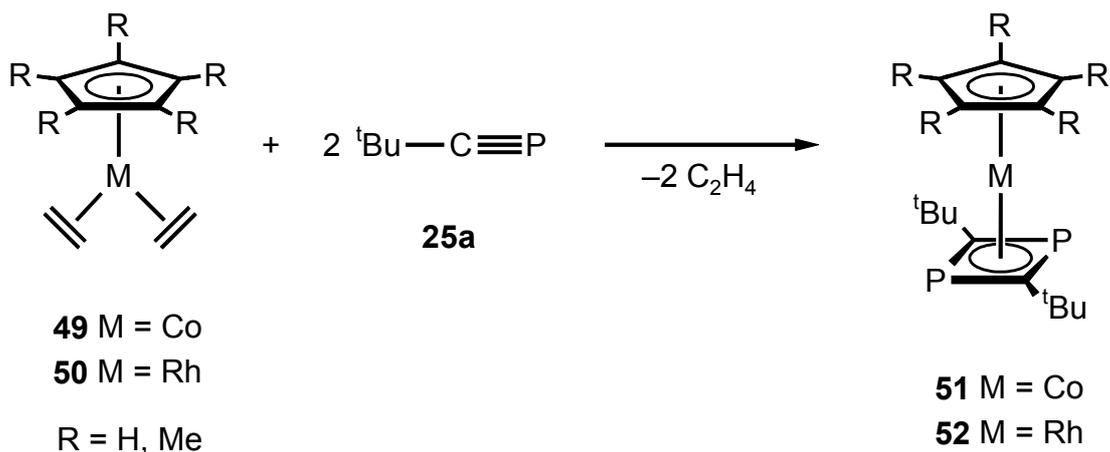


Z = Ph, OEt, CO<sub>2</sub>Et

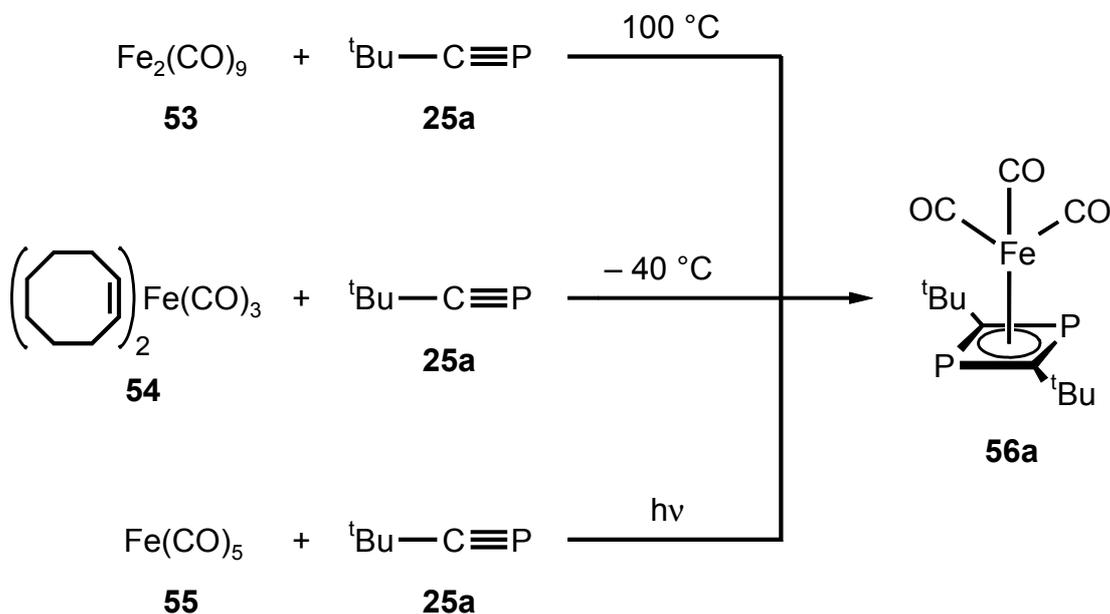
### 1.3.4 $\eta^4$ -Diphosphet-Komplexe

Bisher ist es noch nicht gelungen, freie (unkomplexierte)  $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Diphosphabutadiene zu isolieren. Allerdings treten sie bei einigen Reaktionen als plausible Intermediate auf.<sup>[66]</sup> Dagegen sind in den letzten Jahren eine Vielzahl von Synthesen von 1,3-Diphospheten in der Koordinationssphäre von Metallen publiziert worden. Sie sind auch Gegenstand einer Reihe von Übersichtsartikeln.<sup>[67]</sup>

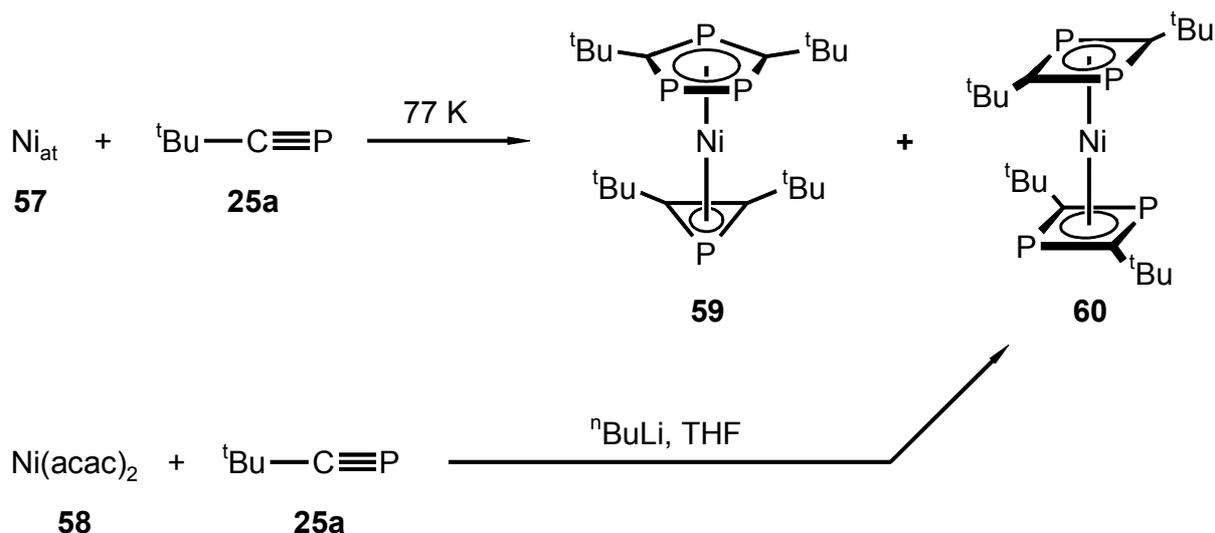
1986 berichteten *Binger*<sup>[68]</sup> und *Nixon*<sup>[69]</sup> unabhängig voneinander von der Synthese der ersten Diphosphet-Komplexe **51** und **52**. Diese entstehen durch Phosphaalkin-Cyclodimerisierung am Bis(ethen)cyclopentadienylcobalt- **49** bzw. am analogen Rhodium-Komplex **50**.



In der Literatur sind mehrere Zugangswege zu Eisen-1,3-Diphosphet-Komplexen beschrieben.<sup>[70]</sup> Stellvertretend sind hier drei unterschiedliche Reaktionen dargestellt, die allesamt zu dem gleichen carbonylsubstituierten Diphosphet-Komplex **56a** führen.<sup>[70b,f]</sup>

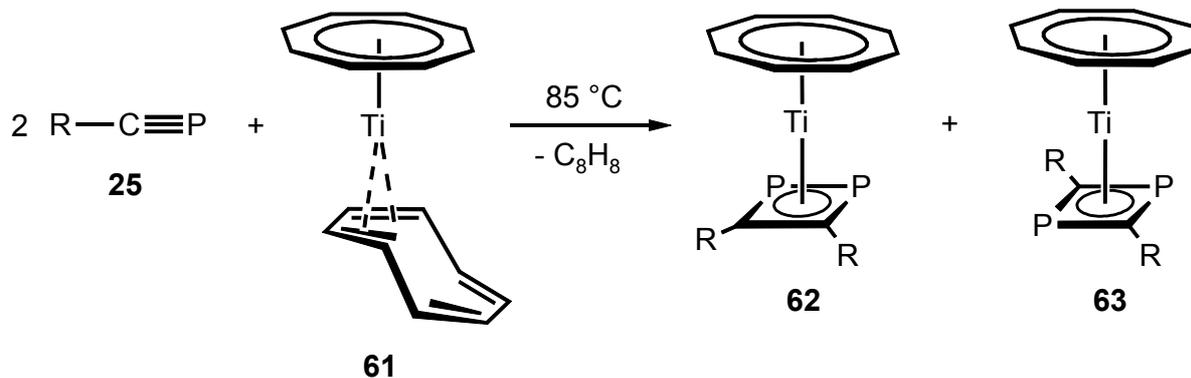


Wie *Nixon* zeigte, können  $\eta^4$ -Diphosphetbutadien-Komplexe auch durch Metallatom-Ligand-Cokondensation (engl.: metal vapor synthesis) mit einem Überschuß an Phosphaalkin **25a** dargestellt werden.<sup>[71]</sup> Bei der Verwendung von metallischem Nickel als Edukt entsteht neben dem Bisdiphosphet-Komplex **60** auch der erste stabile  $\eta^3$ -Phosphirenylium-Komplex **59**.<sup>[71b]</sup>



Die Synthese des Bis( $\eta^4$ -diphosphet)nickel-Komplexes **60** ist auch durch Reaktion von Nickel(0), welches durch Reduktion von Bis(acetylacetonato)nickel(II) (**58**) mit *n*-Butyllithium in THF *in situ* generiert werden kann, mit *tert*-Butylphosphaacetylen (**25a**) möglich.<sup>[72]</sup>

Obwohl die Kopf-Kopf-Dimerisierung von Phosphaalkinen zu 1,2-Diphospheten nach theoretischen Berechnungen gegenüber der Kopf-Schwanz-Verknüpfung zu den entsprechenden 1,3-Diphospheten bevorzugt sein sollte,<sup>[73]</sup> stellt die Isolation eines  $\eta^4$ -1,2-Diphosphabutadien-Komplexes die absolute Ausnahme dar. Bei der erstmals von *Binger* durchgeführten Umsetzung von Bis(cyclooctatetraen)titan (**61**) mit den Phosphaalkinen **25** beobachtet man die Bildung von Isomeren (1,2- und 1,3-Diphosphet) in der Koordinationsphäre des Titans ( $\rightarrow$  **62**, **63**).<sup>[74]</sup>



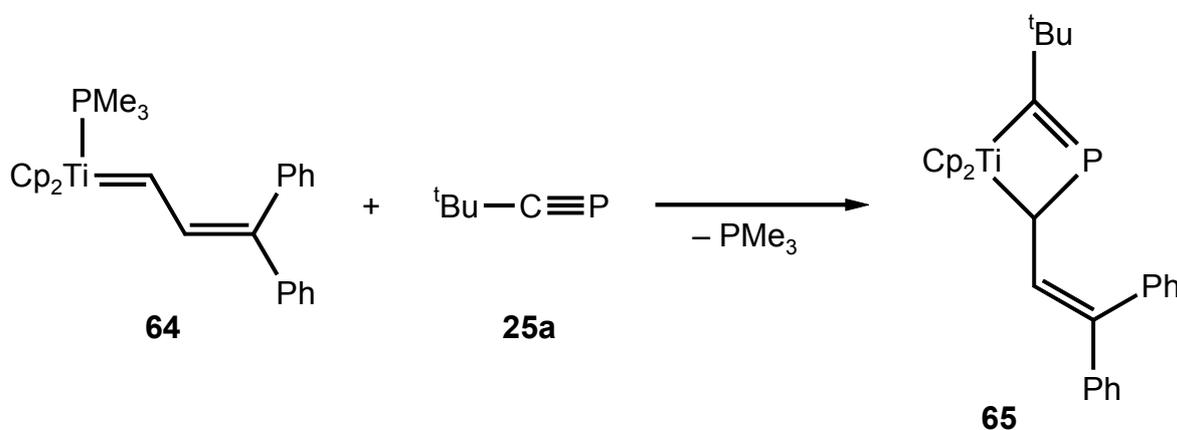
R = *t*Bu, 1-Ad

### 1.3.5 Reaktionen von Carbenkomplexen mit Phosphaalkinen

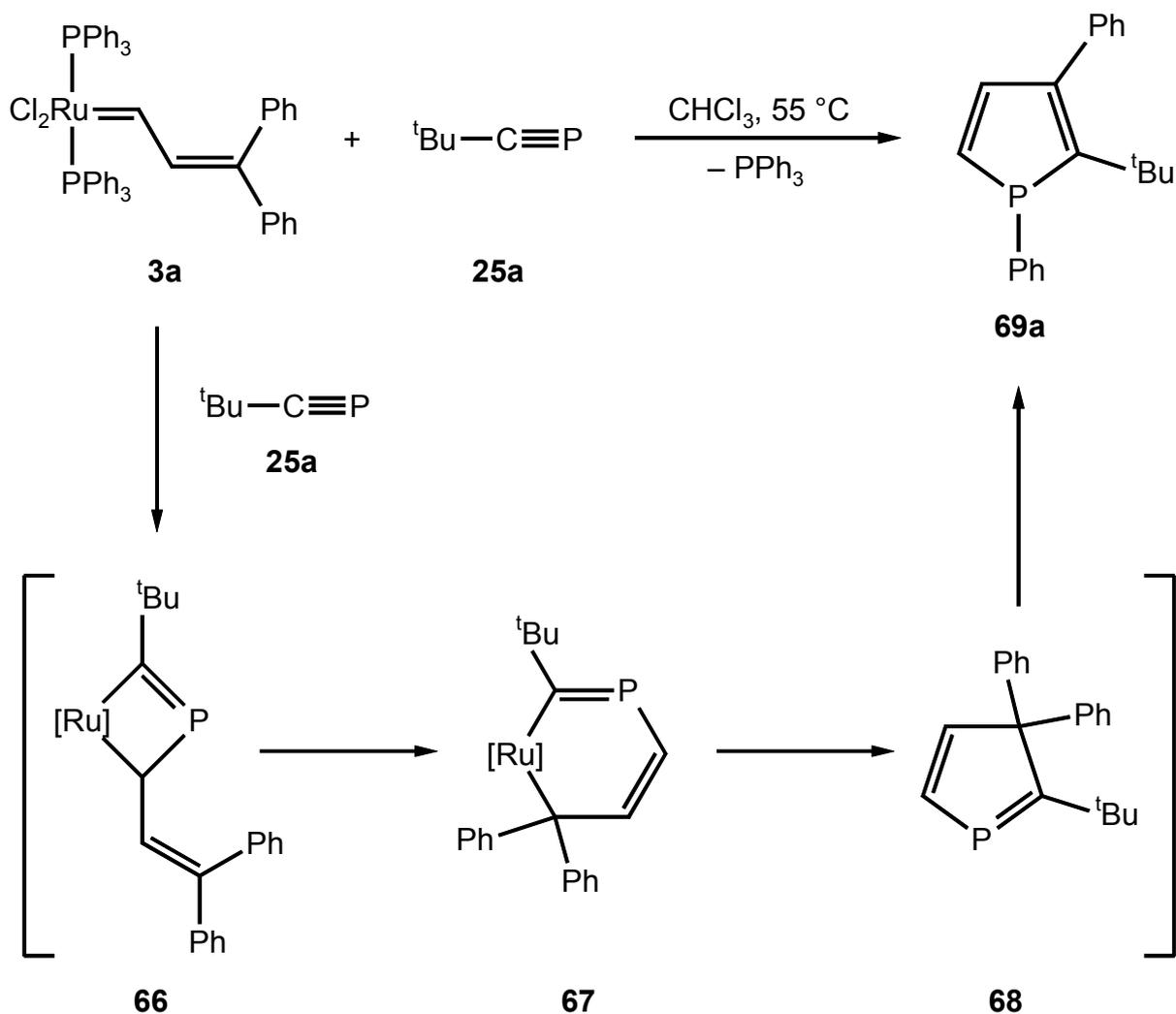
Bei der Reaktion von Übergangsmetall-Carbenkomplexen mit Phosphaalkinen kommt es in der Regel durch eine einleitende [2+2]-Cycloaddition zur Bildung von Phospha-metallacyclobutenen, welche in einigen Fällen isoliert werden können (siehe unten).

Oftmals sind diese Vierringsysteme aber auch Intermediate in der Synthese von interessanten phosphorhaltigen Produkten, wie z. B. Phosphaheterocyclen. So konnte insbesondere *Dötz* durch Umsetzung von Chrom-Alkoxy(aryl oder vinyl)carben-Komplexen vom *Fischer*-Typ mit 2,2-Dimethylbutylidolphosphan (**25a**) substituierte Phosphahydrochinone und / oder Oxaphosphole darstellen.<sup>[75]</sup>

Bringt man den Titanvinylcarben-Komplex **64** mit dem Phosphaalkin **25a** zur Reaktion, so beobachtet man eine [2+2]-Cycloaddition unter Bildung des 1-Phospha-3-titanacyclobutens **65**.<sup>[76]</sup> Eine Folgereaktion findet hier nicht statt.

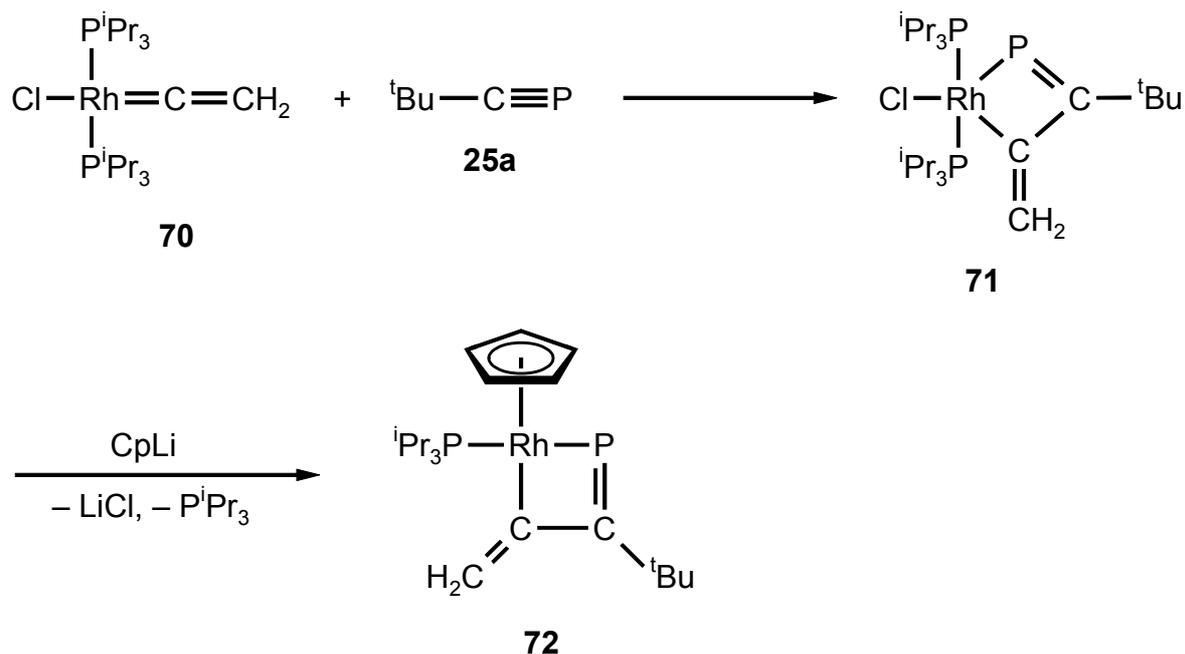


Führt man die analoge Reaktion mit dem strukturverwandten Rutheniumkomplex **3a** durch, so kommt es nach einem von *Polifka* im Arbeitskreis *Binger* erstellten Reaktionsmechanismus im ersten Schritt auch zur intermediären Ausbildung eines solchen metall- und phosphorhaltigen Vierrings **66**. Das durch Insertion der Vinyleinheit in die Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung sowie nachfolgender reduktiver Eliminierung entstehende 3*H*-Phosphol **68** lagert sich durch einen zweimaligen 1,5-Phenylshift in das Endprodukt, das 1*H*-Phosphol **69a**, um.<sup>[77]</sup>

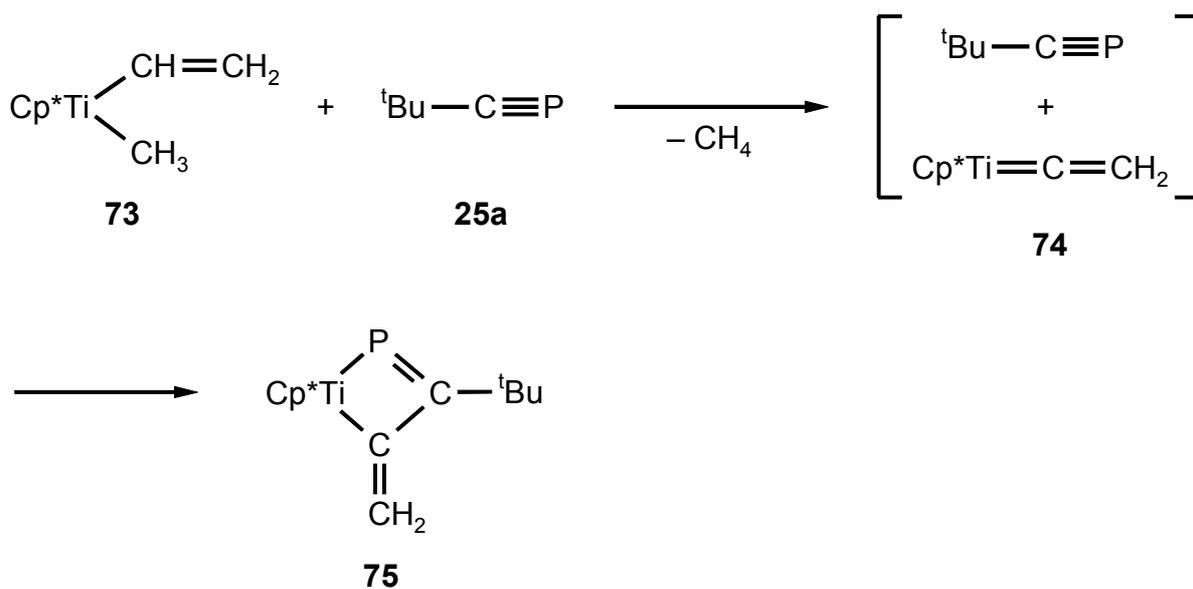


Die oben aufgeführten Beispiele belegen ebenso wie andere vergleichbare literaturbekannte Reaktionen<sup>[45b,78]</sup>, daß die Cycloaddition von Phosphaalkinen an Metallalkylen- bzw. Metallalkylidin-Komplexe stets unter (primärer) Ausbildung von 1-Phospha-3-metallacyclen verläuft. Dagegen wird bei der Reaktion von Phosphaalkinen mit Metallvinyliden-Komplexen in der Regel die entgegengesetzte Regioselektivität realisiert.

So entsteht bei der Umsetzung des Rhodiumvinyliden-Komplexes **70** mit 2,2-Dimethylbutylidiphosphan (**25a**) das 1-Phospha-2-rhodacyclobut-4-en **71**. Substitution des Chloratoms durch den Cyclopentadienylliganden mit Hilfe von Cyclopentadienyllithium liefert unter zusätzlicher Verdrängung eines Phosphanliganden schließlich den Komplex **72**.<sup>[79]</sup>



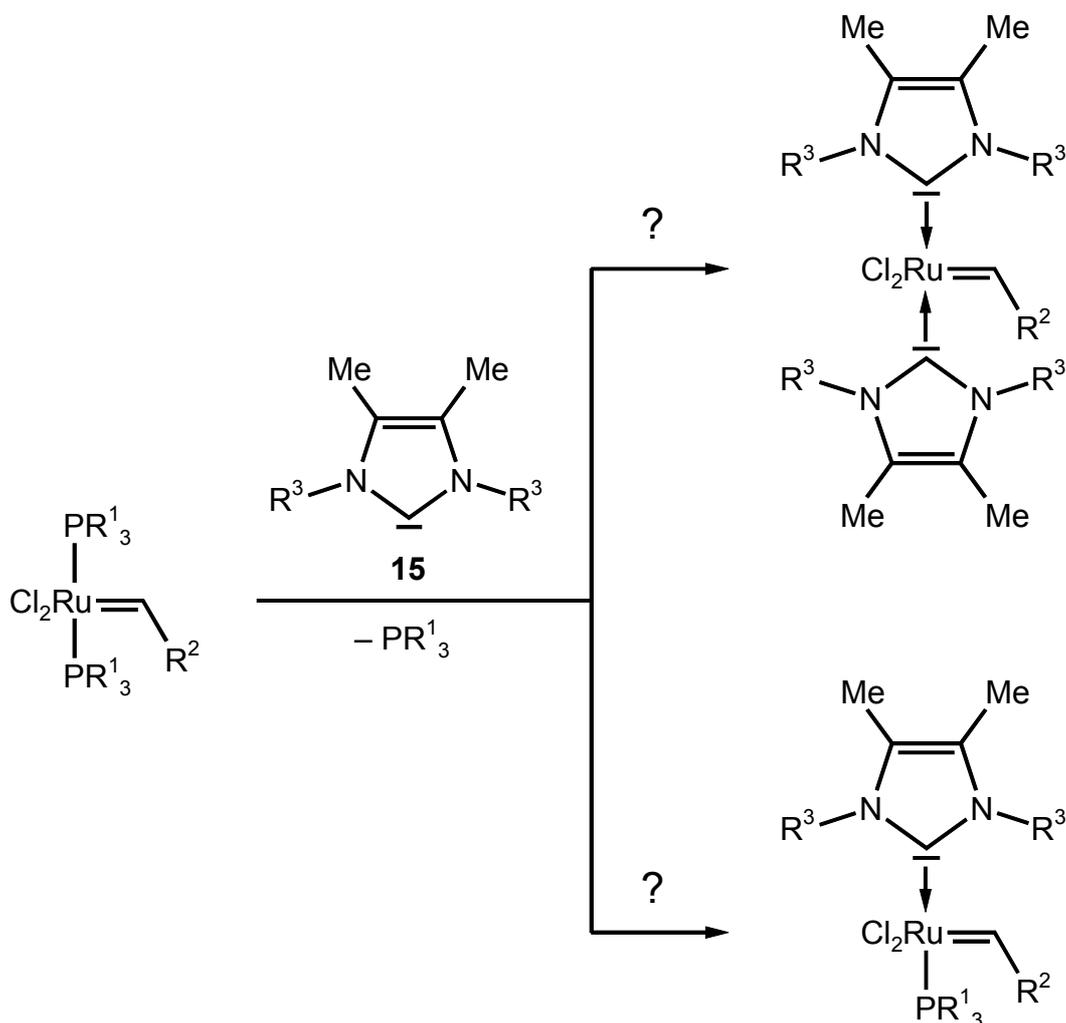
Auch der *in situ* durch Methanabspaltung generierbare Titanocenvinyliden-Komplex **74** kann mit Phosphaalkin **25a** zur Reaktion gebracht werden. Dabei erhält man den zu **72** analogen titanhaltigen Heterovierring **75**. Das andere Regioisomere, das 1-Phospha-3-titanacyclobut-1-en, kann zwar NMR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen, aber nicht in Substanz isoliert werden.<sup>[80]</sup>



## 2 PROBLEMSTELLUNG

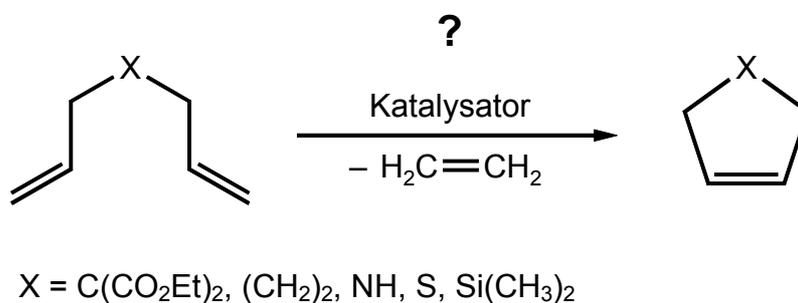
### 2.1 Synthese von Rutheniumkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenen als Liganden und Untersuchung der katalytischen Eigenschaften

Rutheniumkomplexe mit nukleophilen Carbenen als Liganden stellen eine hochinteressante Verbindungsklasse dar, weil sie als wirkungsvolle Katalysatoren in der organischen Synthesechemie eingesetzt werden können. Wie in der Einleitung (Kapitel 1.2.2) bereits dargelegt, sind gerade in den letzten beiden Jahren eine Vielzahl von Untersuchungen auf diesem Gebiet der Chemie - insbesondere durch die Arbeitsgruppen von *Herrmann*, *Grubbs*, *Nolan* und *Fürstner* - durchgeführt worden.<sup>[35-39]</sup>



Dabei fanden allerdings die "Kuhn-Carbene"<sup>[26]</sup> in der Regel nur wenig Beachtung. Eine Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war deshalb, gerade die Imidazol-2-ylidene **15** diesen Typs einzusetzen. So sollten verschiedene Rutheniumalkyliden-Komplexe mit den N-heterocyclischen Carbenen **15** umgesetzt werden, um zu überprüfen, ob ein oder zwei Phosphanliganden des Eduktes gezielt verdrängt werden können.

Ein weiterer thematischer Schwerpunkt lag in der Untersuchung der katalytischen Aktivität der neuen Rutheniumkomplexe mit nukleophilen Carbenliganden. Insbesondere die Eignung als Katalysatoren in der Ringschlußmetathese (RCM) war dabei von Interesse.

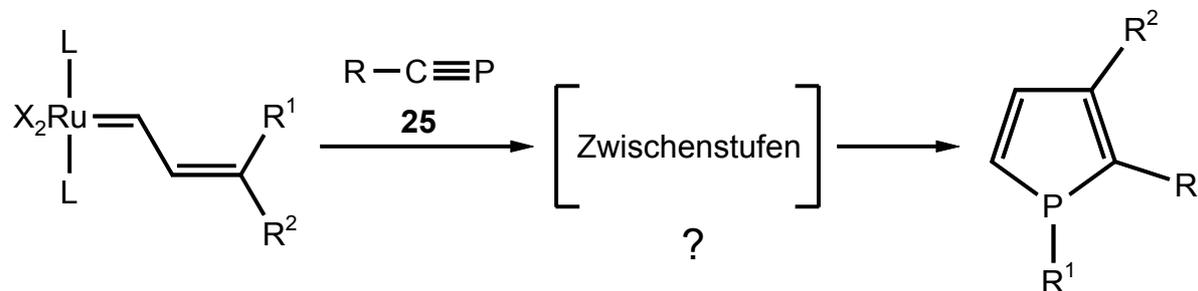


Daneben sollte aber auch ihr Anwendbarkeit in anderen katalytischen Prozessen, wie z. B. der Alkindimerisierung, ausgelotet werden.

## 2.2 Synthese von 1*H*-Phospholen ausgehend von Rutheniumvinylcarben-Komplexen und Phosphaalkinen

Die Grundlage eines weiteren wichtigen Abschnittes dieser Arbeit bildet die von *Polifka* im der Arbeitsgruppe von *Binger* gefundene Darstellung des 1*H*-Phosphols **69a** (R = <sup>t</sup>Bu; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Ph) ausgehend von *tert*-Butylphosphaalkin (**25a**) und dem Rutheniumvinylcarben-Komplex **3a** (X = Cl; L = PPh<sub>3</sub>; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Ph) (siehe Kapitel 1.3.5).<sup>[77]</sup> Da es *Polifka* nicht gelang, das Produkt **69a** von dem frei werdenden Triphenylphosphan zu trennen, sollte zunächst einmal die Synthese und Aufarbeitung derart optimiert werden, daß das Phosphol in reiner Form erhalten werden kann. Zusätzlich sollte durch Variation der Liganden bzw. der Substituenten X, L und R bis R<sup>2</sup> und der Reaktionsbedingungen einerseits die Synthese verall-

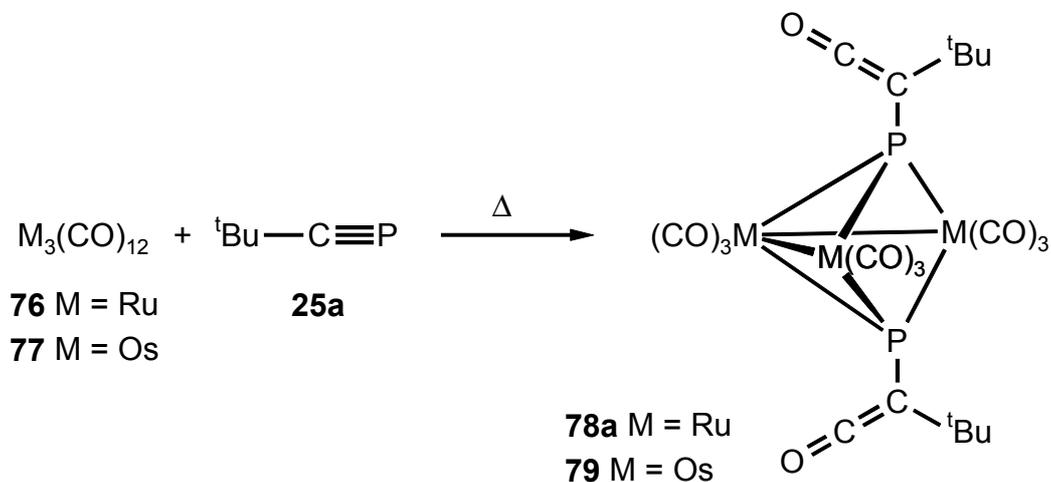
gemeinert werden. Andererseits könnten dadurch auch Zwischenstufen isolierbar und somit der in der Einleitung (Kapitel 1.3.5) dargestellte postulierte Mechanismus überprüfbar sein.



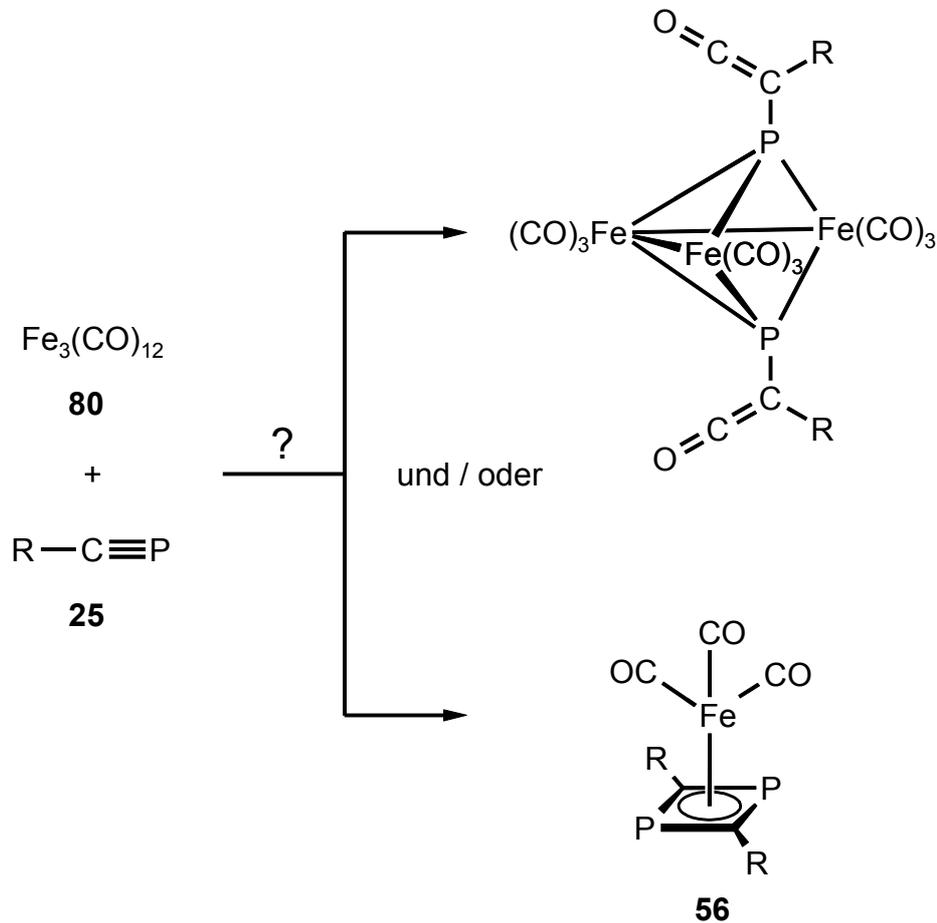
### 2.3 Umsetzung von Carbonylkomplexen der 8. Gruppe mit Phosphaalkinen

Wie in der Einleitung erwähnt (Kapitel 1.3.4), gibt es eine Reihe von Zugangswegen zu Eisen-1,3-Diphosphet-Komplexen.<sup>[70]</sup> So kann der Carbonylkomplex **56a** unter anderem durch Thermolyse von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ <sup>[70b]</sup> oder durch Bestrahlung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>[70f]</sup> in Gegenwart von *tert*-Butylphosphaalkin (**25a**) dargestellt werden.

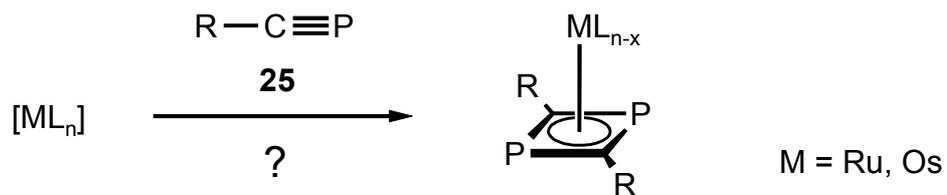
Diphosphacyclobutadien-Komplexe von Ruthenium oder Osmium waren dagegen bis zu Beginn dieser Arbeit nicht bekannt. Vielversprechende Umsetzungen, wie die von *Nixon* und *Schmutzler* durchgeführte Thermolyse von Dodecacarbonyltriruthenium (**76**) und -osmium (**77**) mit dem Phosphaacetylen **25a** führten überraschenderweise zu den *nido*-Clustern **78a** bzw. **79**.<sup>[81]</sup>



Daraus ergibt sich nun die Fragestellung, welches Produktbild erhalten wird, wenn man den analogen trinuklearen Eisenkomplex **80** anstelle von  $M_3(CO)_{12}$  ( $M = Ru, Os$ ) als Edukt einsetzt.



Des weiteren sollte im Rahmen dieser Arbeit ein Zugangsweg zu 1,3-Diphosphacyclobutadien-Komplexen des Rutheniums und des Osmiums gefunden werden.



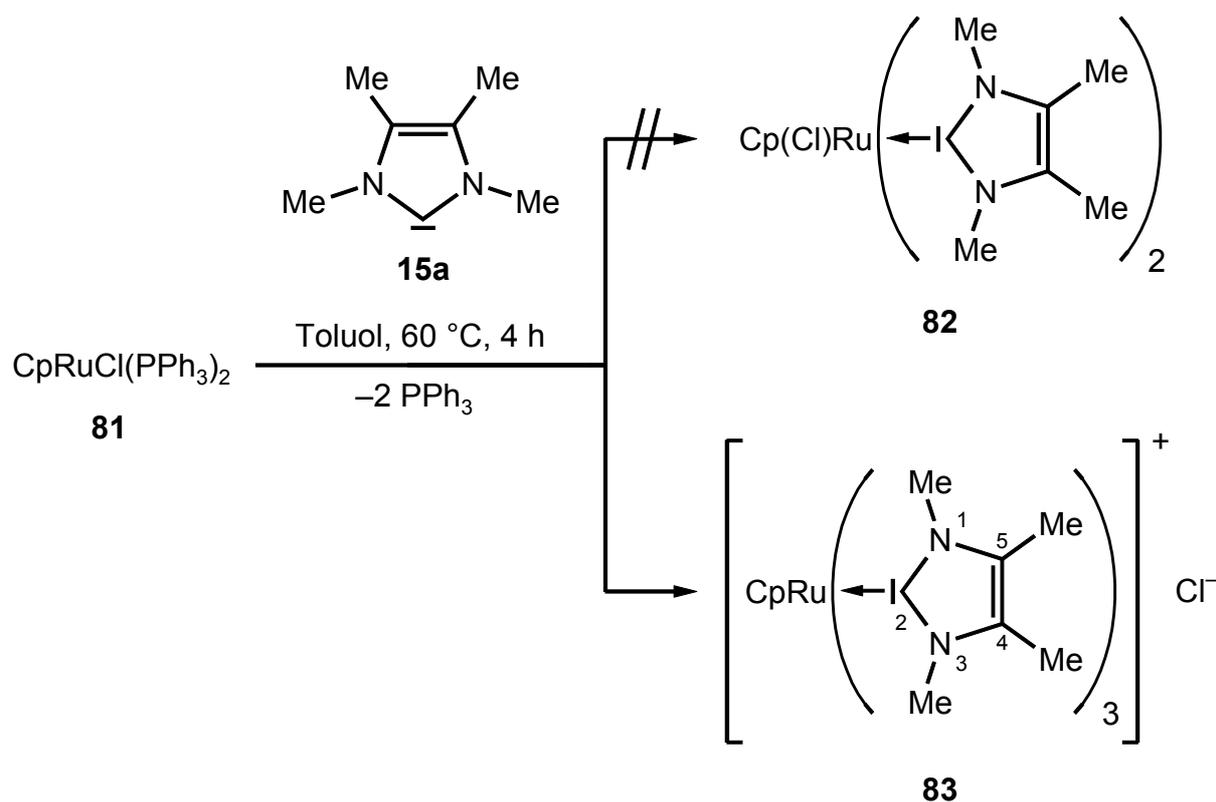
### 3 EIGENE ERGEBNISSE

#### 3.1 Synthese von Rutheniumkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenen als Liganden und Untersuchung der katalytischen Eigenschaften

##### 3.1.1 Umsetzung des Cyclopentadienyl-Rutheniumkomplexes 81 mit den Imidazol-2-ylidenen 15a,c

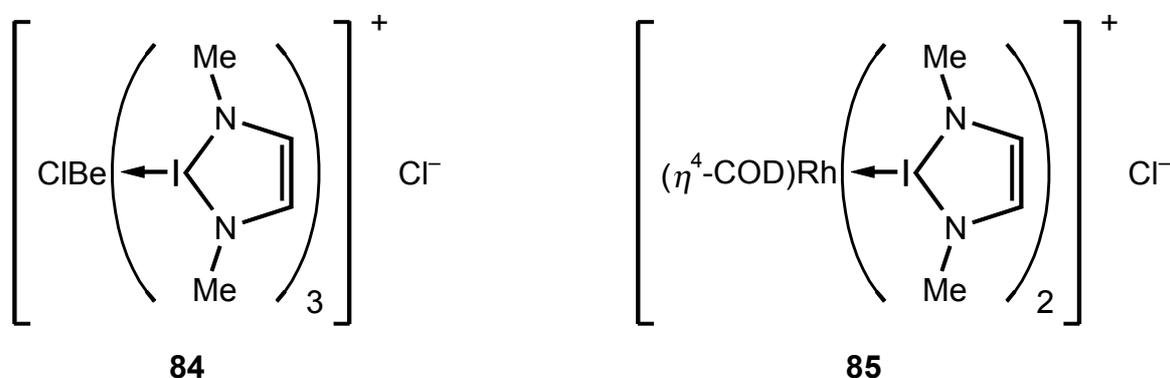
###### 3.1.1.1 Umsetzung mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (15a)

Übergangsmetallkomplexe heterocyclischer Carbene werden oftmals durch Verdrängung von anderen Liganden, wie z. B. Phosphanen, durch das freie nucleophile Carben erhalten.<sup>[19b]</sup>



Wendet man dieses Syntheseprinzip auf den Bis(triphenylphosphan)-Rutheniumkomplex **81** an, so sollte man bei der Reaktion mit dem Imidazol-2-yliden **15a** die Bildung des neutralen Komplexes **82**, welcher zwei Carbenliganden besitzt, erwarten. Man isoliert jedoch den kationischen Komplex **83**, der (formal) aus dem möglicherweise intermediär vorliegenden Komplex **82** durch Substitution des Chloroliganden durch ein weiteres Äquivalent des Carbens **15a** hervorgeht. Auch bei Verwendung einer 2:1-Stöchiometrie (**15a** / **81**) kann die Bildung von **82** nicht beobachtet werden. Statt dessen erhält man ein Gemisch aus nicht umgesetztem Edukt **81** und dem Produkt **83**. Das hellgelbe Salz **83** kann beim Einsatz von 3 Äquivalenten des Imidazol-2-ylidens **15a** in einer guten Ausbeute von 85 % isoliert werden. Es ist in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Diethylether oder *n*-Pentan nicht löslich, löst sich aber gut in Dichlormethan und Chloroform.

Zu **83** vergleichbare kationische Komplexe mit mehreren N-heterocyclischen Carbenen als Liganden und einem Chloridgegenion veröffentlichte *Herrmann* bereits Mitte der 90er Jahre (**84**<sup>[82]</sup>, **85**<sup>[83]</sup>). Allerdings verwendete er ein Carben vom "Arduengo-Typ" und nicht - wie in dem hier beschriebenen Beispiel - ein "Kuhn-Carben".



Das Massenspektrum (FAB) zeigt bei  $m/z = 539$  den Peak des Kations  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  mit einer relativen Intensität von 3 %. Den Basispeak des Spektrums beobachtet man bei  $m/z = 415$ , der aus dem Kation durch Abspaltung einer Imidazol-2-yliden-Einheit hervorgeht ( $[\text{M}-\text{Cl}-\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2]^+$ ).

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich durch das Fehlen jeglicher Signale, daß das Produkt **83** keine Triphenylphosphanliganden mehr besitzt.

Durch das Integrationsverhältnis im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (18:18:5) wird die Zusammensetzung des Komplexes **83** aus einem Cyclopentadienylliganden und drei N-heterocyclischen Carbenen belegt.

Die Protonen der beiden Methylgruppen an der Doppelbindung des Carbenliganden relaxieren bei  $\delta = 2.12$ , die der Methylgruppen der Stickstoffatome bei  $\delta = 3.22$ . Die magnetisch äquivalenten Cyclopentadienylprotonen treten bei  $\delta = 4.59$  als Singulett in Resonanz.

Den Beweis für das Vorliegen einer Carben-Metall-Bindung liefert das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (siehe *Abbildung 1*). Ein Vergleich der Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms C-2 sowohl mit den strukturverwandten ionischen Komplexen **84** und **85** (siehe oben) als auch mit den freien Imidazol-2-ylidenen **15a** ("Kuhn-Carben") und **86** ("Arduengo-Carben") zeigt den typischen Hochfeldshift infolge der Koordination an das Metallzentrum (siehe *Tabelle 1*). Die übrigen Kohlenstoffatome des Imidazol-2-yliden-Liganden zeigen die erwarteten Signallagen und sind gegenüber dem freien N-heterocyclischen Carben **15a** nicht signifikant verschoben. Für die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffe findet man ein Singulett bei  $\delta = 79.5$ .

*Abbildung 1:*  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des ionischen Komplexes **83**.

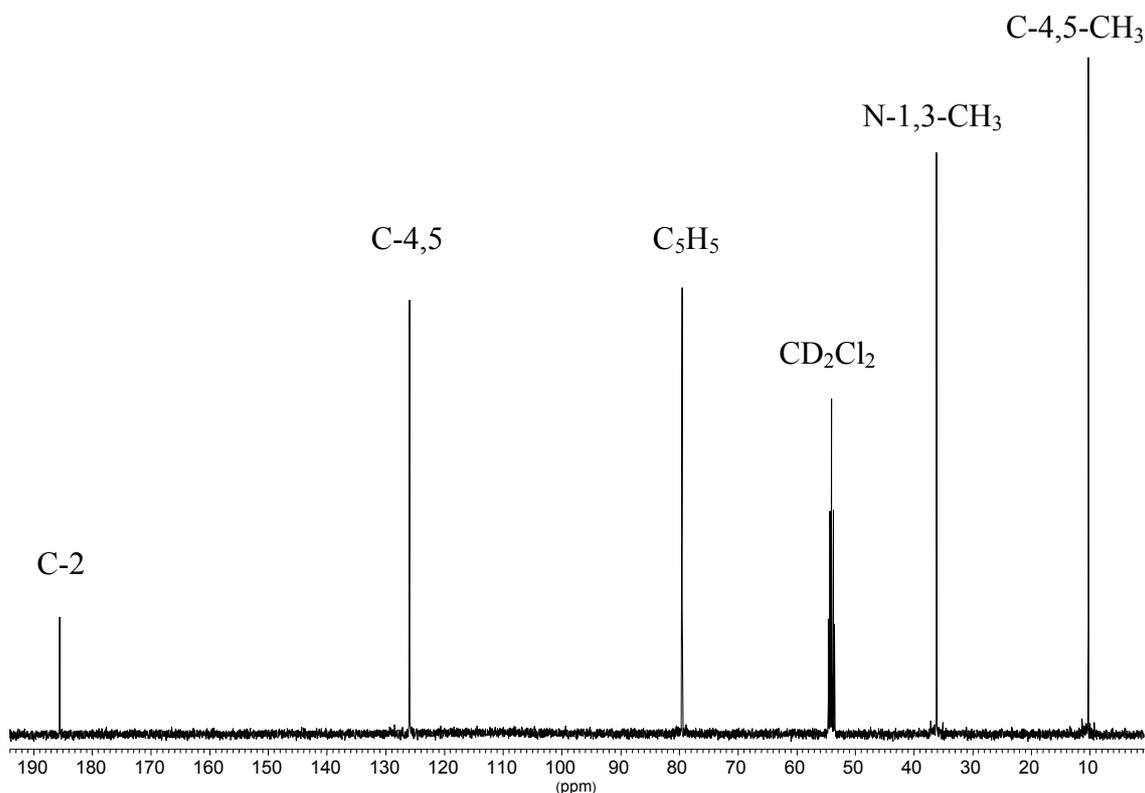
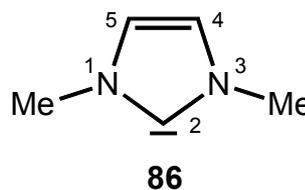
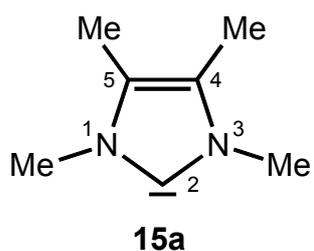


Tabelle 1: Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von **83** mit denen der kationischen Komplexe **84** und **85** sowie mit dem freien "Kuhn-Carben" **15a** bzw. "Arduengo-Carben" **86** ( $\delta$  in ppm).

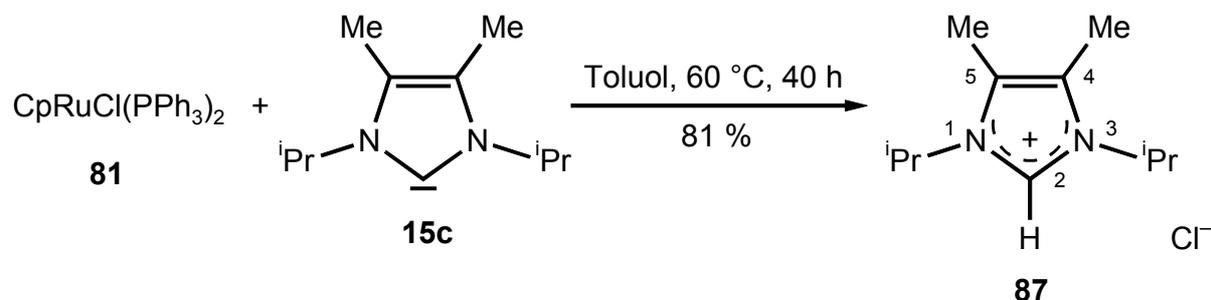
	<b>83</b>	<b>84</b>	<b>85</b>	<b>15a</b>	<b>86</b>
Lösungsmittel	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	THF-d <sub>8</sub>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$
C-4,5-CH <sub>3</sub>	2.12	-	-	1.59	-
N-1,3-CH <sub>3</sub>	3.22	3.62	4.0	3.35	3.63
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$
C-4,5-CH <sub>3</sub>	10.3	-	-	8.87	-
N-1,3-CH <sub>3</sub>	36.5	36.5	38.3	35.1	36.1
C-4,5	125.9	124.3	123.1	122.5	120.5
C-2	185.6	174.9	180.5	212.7	215.2
Literatur	hier	[82]	[83]	[26]	[84]



### 3.1.1.2 Umsetzung mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**15c**)

Bringt man das N-isopropylsubstituierte Imidazol-2-yliden **15c** mit dem Cyclopentadienyl-Rutheniumkomplex **81** zur Reaktion, so gelangt man zu einem völlig anderen Produktbild. Es entsteht weder ein zu Komplex **82** noch zu dem Salz **83** analoges Produkt (vergleiche

Kapitel 3.1.1.1). Statt dessen isoliert man nun das metallfreie Imidazoliumchlorid **87**, das sich durch einen hohen Schmelzpunkt (201 °C) und eine schlechte Löslichkeit (unlöslich in THF, Toluol, Diethylether und *n*-Pentan) auszeichnet.



Bei dem vorliegenden Salz handelt es sich formal um ein 1:1-Addukt des "Kuhn-Carbens" **15c** und Chlorwasserstoff. Der Mechanismus der Reaktion konnte nicht geklärt werden. Es scheint aber plausibel, daß das Chloratom aus dem Edukt **81** stammt, wohingegen das Wasserstoffatom möglicherweise aus dem Lösungsmittel (Toluol) abstrahiert wird. Vergleicht man die beiden bisher dargestellten Reaktionen (Kapitel 3.1.1.1 und 3.1.1.2) mit den Ergebnissen von *Essl*<sup>[85]</sup> und *Klmann*<sup>[86]</sup> (Arbeitskreis *Regitz*) so muß es verwundern, daß das Ergebnis der Reaktion mit dem nucleophilen Carben **15a** nicht auf **15c** übertragen werden kann. Möglicherweise behindern die sterisch aufwendigen Isopropylgruppen am Imidazol-2-yliden **15c** die dreifache Addition an das Metallzentrum und damit die Bildung eines zu Komplex **83** analogen Produktes. Andererseits besitzt **15c** gegenüber **15a** aufgrund des größeren positiven induktiven Effektes der Isopropylgruppen gegenüber den Methylgruppen eine (leicht) erhöhte Basizität, was möglicherweise die Abstraktion eines Protons und damit die Reaktion zu **87** ermöglicht.

Die elementaranalytische Untersuchung bestätigt die gefundene Zusammensetzung von **87**. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak für das Kation  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  bei  $m/z = 181$  mit einer relativen Intensität von 27 %.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (*Abbildung 2*) findet man für die CH<sub>3</sub>-Fragmente der Isopropylgruppen ein Dublett bei  $\delta = 1.72$ . Die Aufspaltung ergibt sich aus der <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplung von 7.0 Hz mit dem Wasserstoffatom des tertiären Kohlenstoffs. Die C-4,5-Methylgruppen treten als Singulett bei  $\delta = 2.27$  in Resonanz, während bei  $\delta = 4.52$  das Proton des tertiären Kohlenstoffatoms der Isopropylgruppe als Septett mit einer

Kopplungskonstanten von 7.0 Hz detektiert wird. Besonders signifikant ist die typische Tieffeldlage des Protons am ehemaligen Carbenzentrum. Mit  $\delta = 10.8$  steht es im Einklang mit bekannten Literaturwerten.<sup>[84,87]</sup>

Auch das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum steht mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang. Das Signal des C-2-Kohlenstoffatoms detektiert man bei  $\delta = 134.2$  und damit im charakteristischen Bereich für Imidazoliumkationen.<sup>[84,87]</sup> Es ist im protonengekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (*Abbildung 3*) zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 219.3 Hz aufgespalten. Die übrigen Resonanzen liegen im üblichen Bereich und sind gegenüber dem Edukt nicht signifikant verschoben.

*Abbildung 2:*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des Imidazoliumsalzes **87**.

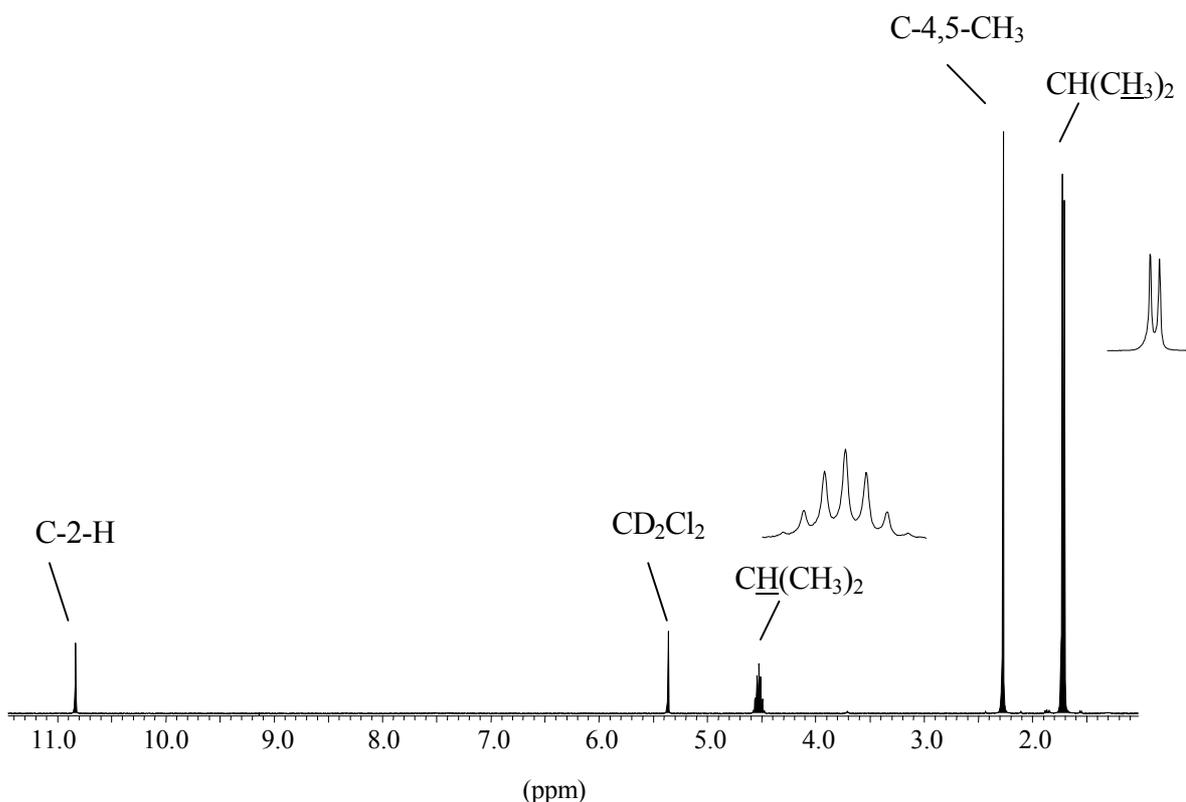
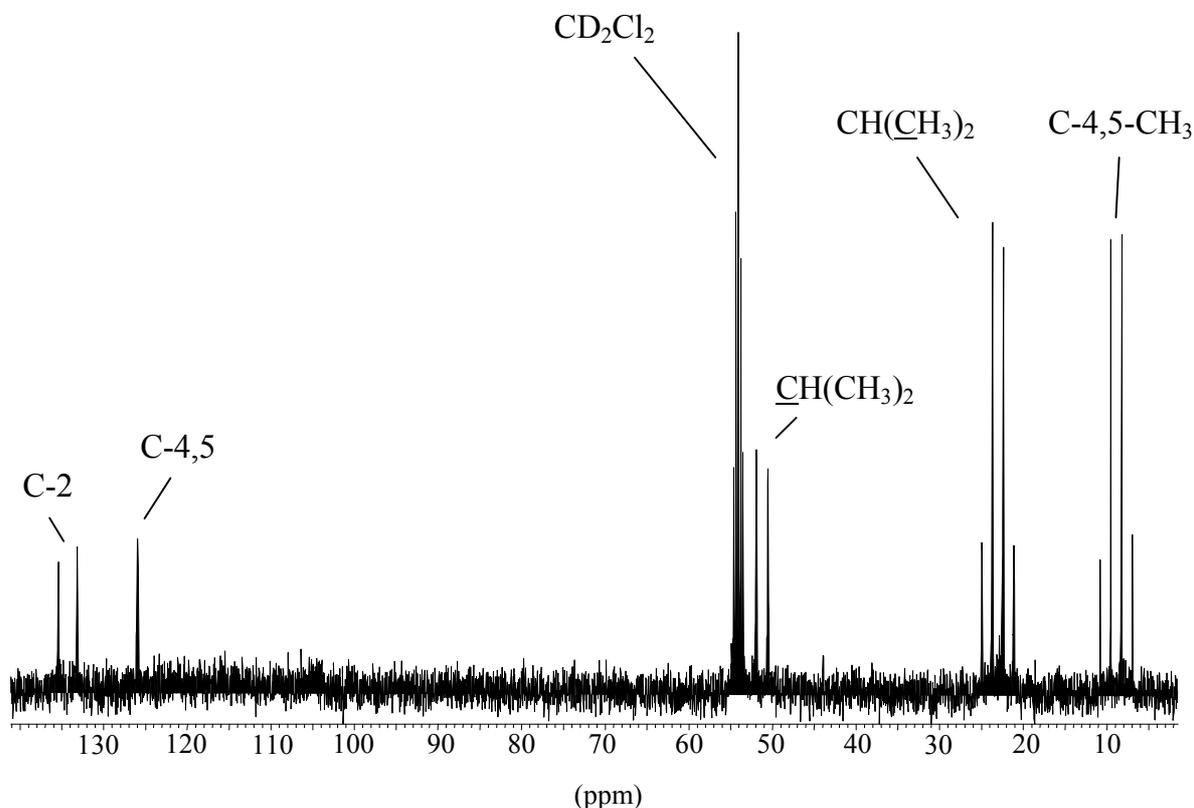
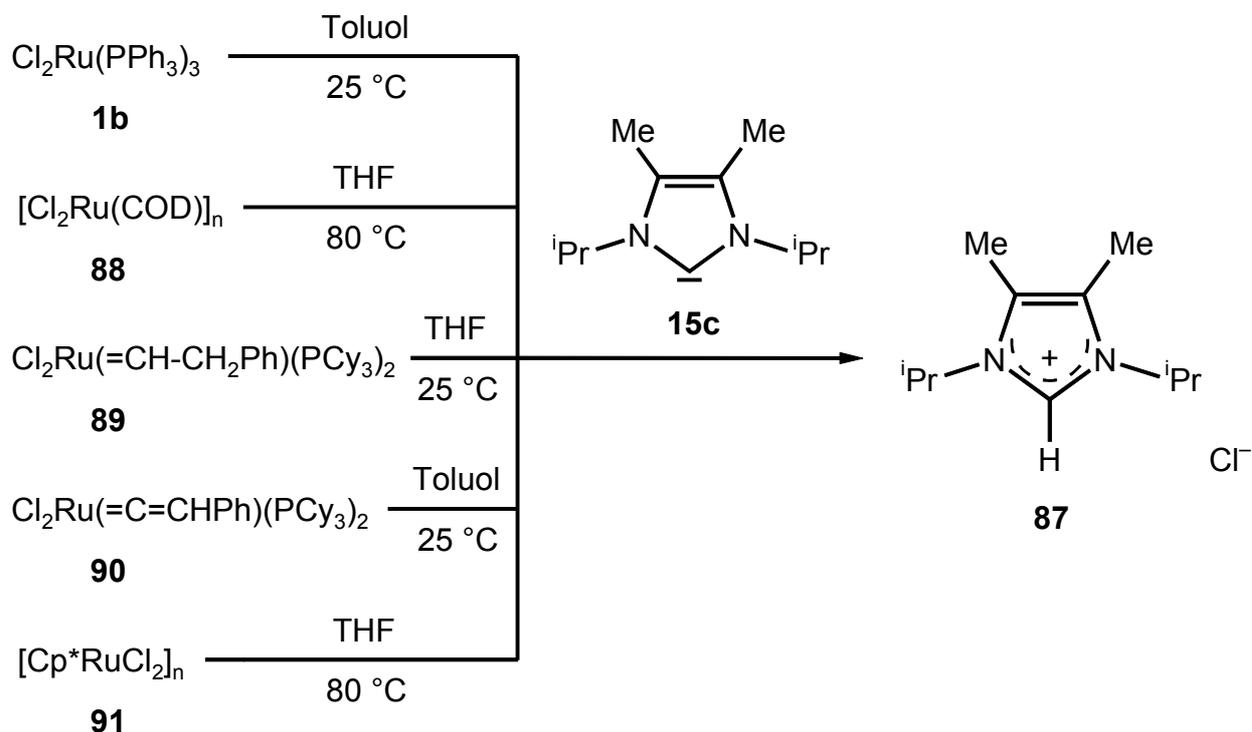


Abbildung 3: Protonengekoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des Imidazoliumsalzes **87**.



### 3.1.2 Weitere Zugangswege zu dem 2-Hydroimidazoliumchlorid **87**

Bringt man das isopropylsubstituierte nucleophile Carben **15c** mit den Dichlororuthenium-Komplexen **1b** oder **88** bis **91** in Toluol bzw. THF zur Reaktion, so beobachtet man das Ausfallen eines dunkelbraunen Niederschlags. Dieser wird aus Chloroform bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert, wobei man das farblose Salz **87** abtrennen kann. Zurück bleibt die braune Verunreinigung, für die im  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und  $^{13}\text{P}$ -NMR-Spektrum keine Signale detektiert werden. Es könnte sich um elementares Ruthenium handeln, das bei der Reaktion möglicherweise gebildet wird. Hierin besteht ein Unterschied zu der von dem Cyclopentadienyl-Rutheniumkomplex **81** ausgehenden Reaktion (Kapitel 3.1.1.2), bei der direkt das "reine" Imidazoliumchlorid **87** ausfällt, während die Nebenprodukte in Lösung bleiben.

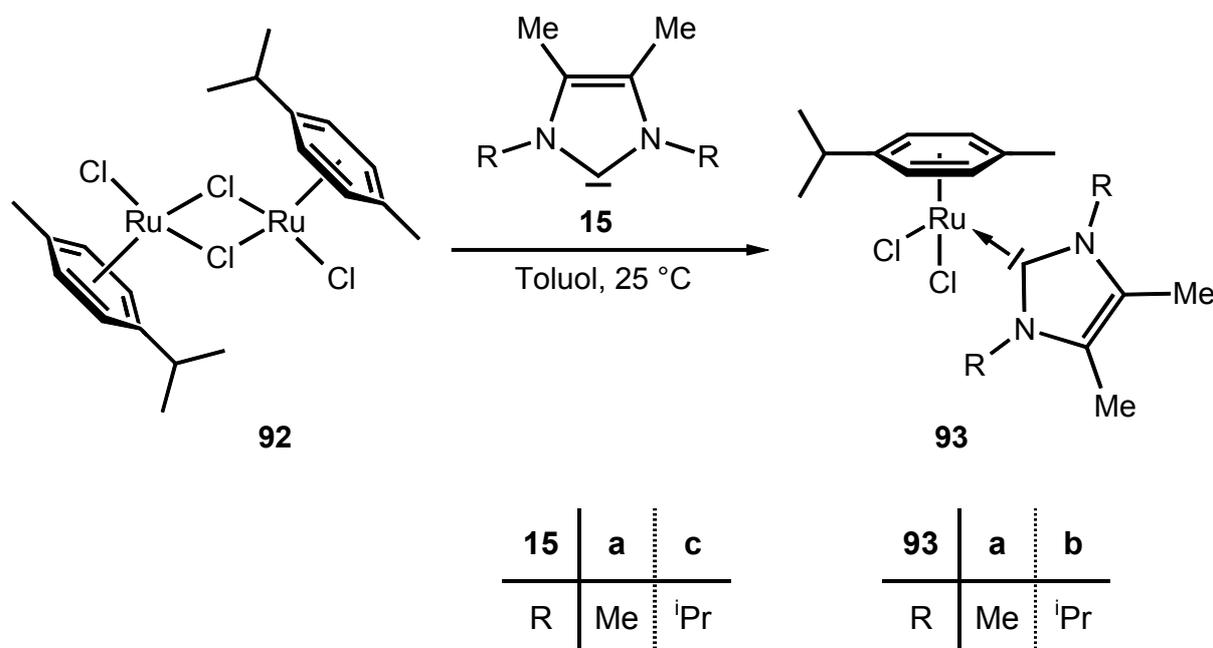


### 3.1.3 Umsetzung von *p*-Cymol-Komplexen des Rutheniums mit nucleophilen Carbenen

In den letzten Jahren konnten die Arbeitsgruppen von *Dixneuf*, *Çetinkaya*, *Herrmann* und *Nolan* erfolgreich Zweikernkomplexe vom Typ  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\eta^6\text{-Aren})_2]$  mit *Wanzlick*-Olefinen<sup>[33,34]</sup> und N-heterocyclischen Carbenen vom "*Arduengo*-Typ"<sup>[27,32,83]</sup> zur Reaktion bringen. Die resultierenden Carben-Komplexe sind bei der Ringschlußmetathese<sup>[32]</sup>, der Cyclopropanierung von Olefinen<sup>[33]</sup> und der Furansynthese<sup>[34]</sup> als Katalysatoren aktiv. Es erscheint deshalb als lohnendes Ziel, die entsprechenden Komplexe mit "*Kuhn*-Carbenen" als Liganden herzustellen und die Produkte auf ihr katalytisches Potential zu prüfen.

### 3.1.3.1 Umsetzung von $[\text{Cl}_2\text{Ru}(p\text{-Cymol})]_2$ (**92**) mit den Imidazol-2-ylidenen **15a,c**

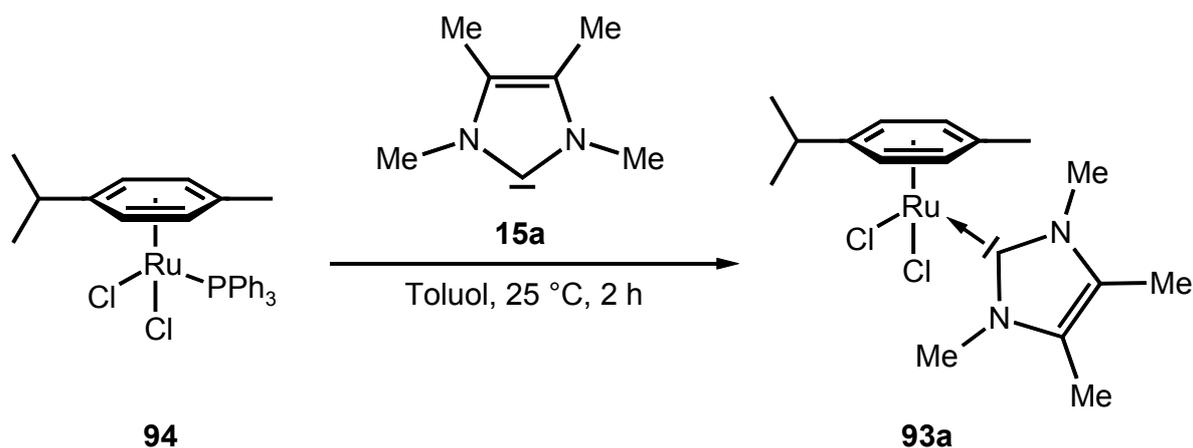
Setzt man Di- $\mu$ -chloro-bis[chloro(*p*-cymol)ruthenium(II)] (**92**) mit einem Überschuß der "Kuhn-Carbene" **15a,c** bei 25 °C in Toluol um, so fällt das jeweilige Produkt **93a,b** aus der Reaktionslösung aus. Im Falle des isopropylsubstituierten nucleophilen Carbens **15c** erhält man in geringen Mengen das 2-Hydroimidazoliumchlorid **87** (vergleiche Kapitel 3.1.1.2 und 3.1.2) als Nebenprodukt, welches sich aber aus Chloroform bei -28 °C auskristallisieren läßt. Die luftstabilen, orange-braunen Feststoffe **93a,b** lösen sich nicht in Toluol, Diethylether oder *n*-Pentan, dagegen gut in Dichlormethan und Chloroform.



### 3.1.3.2 Umsetzung von $[\text{Cl}_2\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{PPh}_3]_2$ (**94**) mit dem Imidazol-2-yliden **15a**

Das Produkt **93a** kann auch ausgehend von dem Arenphosphan-Komplex **94** dargestellt werden. Bei dieser Reaktion wird der Phosphanligand im Edukt **94** durch das nucleophile Carben verdrängt, wohingegen es bei der zuvor dargestellten Reaktion (Kapitel 3.1.3.1) zur Spaltung der Chloro-Brücken des Zweikernkomplexes **92** kommt. Der hier beschrittene

Syntheseweg ist zwar neu, er hat aber den Nachteil, daß die Ausgangsverbindung **94** im Gegensatz zu **92** nicht kommerziell erhältlich ist. Zudem muß das bei dieser Reaktion anfallende Nebenprodukt Triphenylphosphan abgetrennt werden, was zu Lasten der Ausbeute geht (nur 58 % im Vergleich zu 70 % ausgehend von **92**).

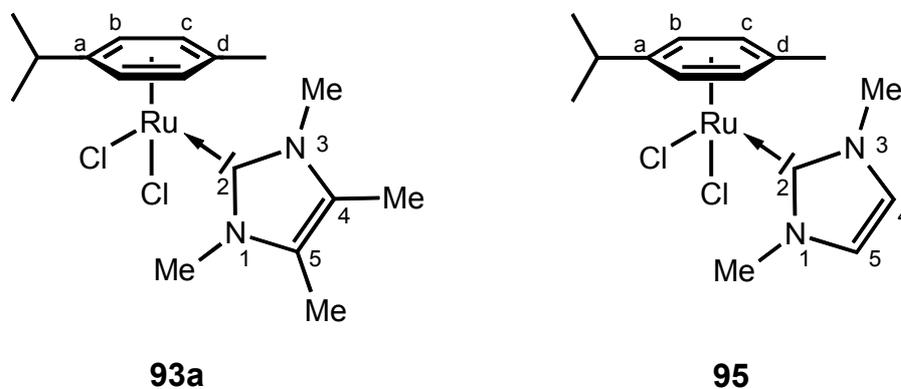


### 3.1.3.3 Diskussion der spektroskopischen Daten

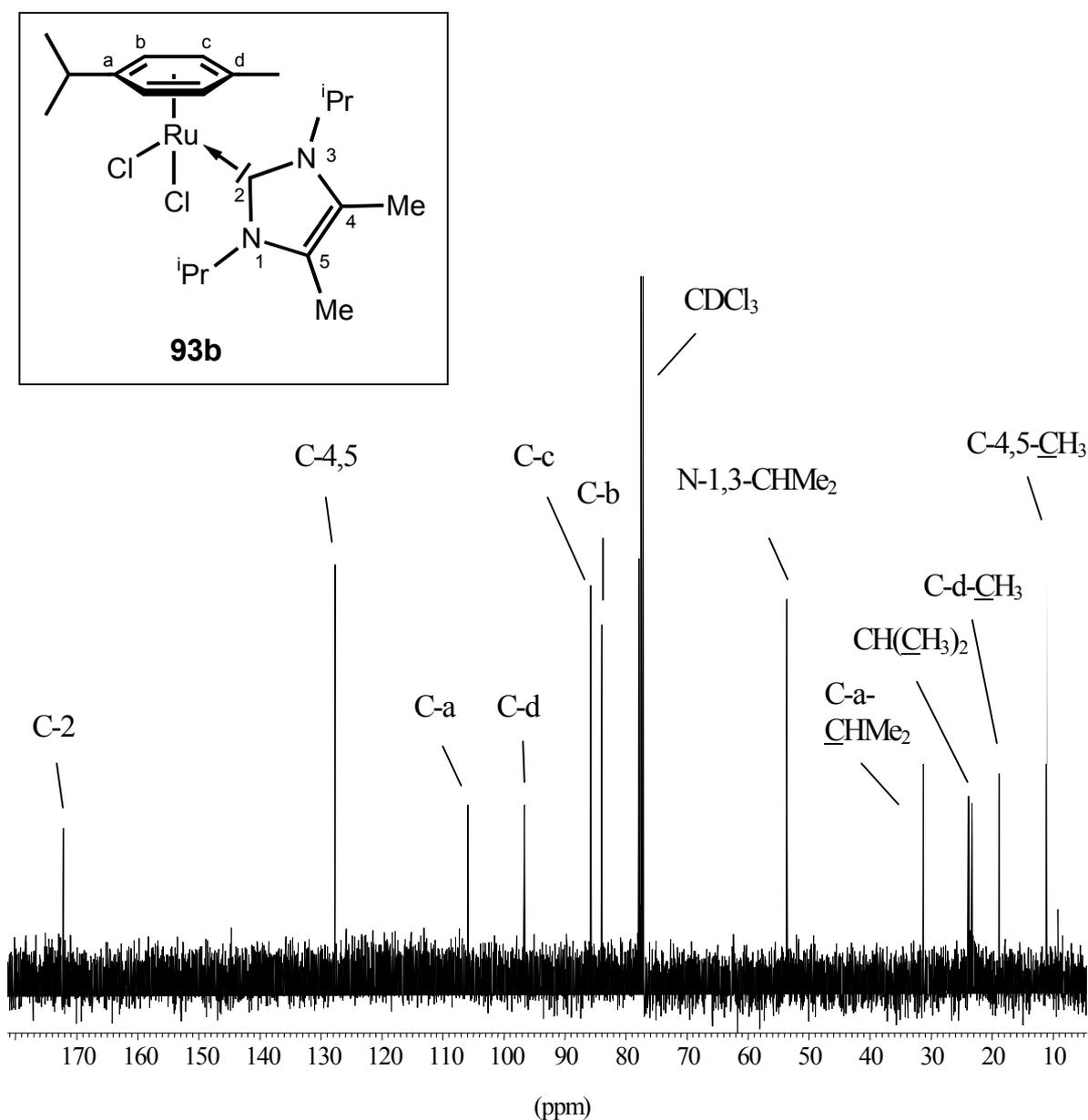
Die Integrationsverhältnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren belegen, daß sich nur ein Carbenligand am Ruthenium-Zentrum befindet. Die Werte weisen keine Besonderheiten auf. Ein Vergleich der analytischen Daten des methylsubstituierten Derivates **93a** mit denen des von *Herrmann* charakterisierten, strukturanalogen Komplexes **95** zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (siehe *Tabelle 2*).

Auch die Werte der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **93** sind mit denen von **95** vergleichbar (siehe *Tabelle 2*). Wie auch aus *Abbildung 4* ersichtlich ist, findet man das Signal des Carbenkohlenstoff C-2 bei tiefstem Feld ( $\delta \approx 170$ ). Es erfährt gegenüber dem freien N-heterocyclischen Carben **15** ( $\delta \approx 210$ ) einen deutlichen Hochfeldschieft, was auf die Bindung an das Metallfragment hinweist. Die Zuordnung der Signale der Kohlenstoffatome des aromatischen Rings können durch den Vergleich mit empirischen Inkrementsystemen<sup>[87]</sup> abgeschätzt und zugeordnet werden.

Tabelle 2: Gegenüberstellung der NMR-spektroskopischen Daten der Carbenkomplexe **93a** und **95** (CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$  in ppm).



		<b>93a</b>	<b>95</b>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>		$\delta$	$\delta$
Carben:	N-1,3-CH <sub>3</sub>	3.72	3.96
<i>p</i> -Cymol:	CH <sub>3</sub>	1.96	2.04
	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.15, 2.83 ( <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.1 Hz)	1.21, 2.88 ( <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 6.9 Hz)
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5.02, 5.28	5.10, 5.36
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>		$\delta$	$\delta$
Carben:	N-1,3-CH <sub>3</sub>	36.6	39.6
	C-4,5	126.6	123.7
	C-2	170.2	173.2
<i>p</i> -Cymol:	CH <sub>3</sub>	18.6	18.6
	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22.4, 30.6	22.5, 30.8
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82.6, 84.4, 98.9, 108.8	82.8, 84.7, 97.3, 105.2
Literatur		hier	[83]

Abbildung 4:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des Carbenkomplexes **93b**.

### 3.1.4 Umsetzung der Rutheniumalkyriden-Komplexe **3a** und **5b** mit dem N-heterocyclischen Carben **15c**

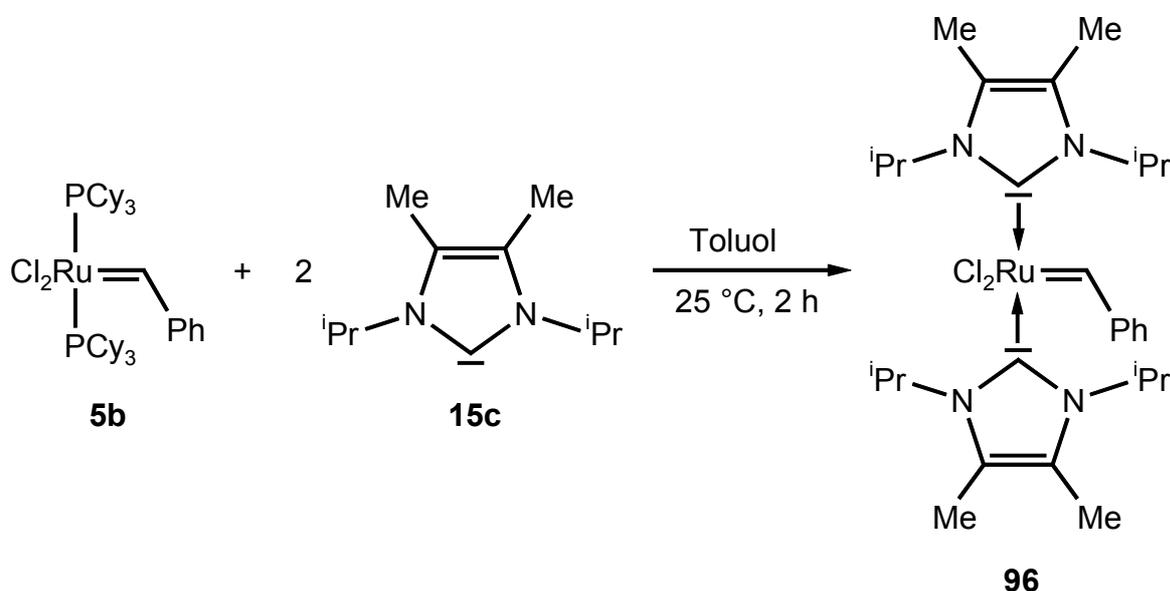
Wie in der Einleitung bereits beschrieben (Kapitel 1.2.2), spielen Rutheniumalkyriden-Komplexe mit nucleophilen Carbenliganden eine zunehmend wichtige Rolle als homogene Metathesekatalysatoren. Bisher fanden in diesem Zusammenhang nur sterisch aufwendige

N-heterocyclische Carbene vom "Arduengo-Typ" und 4,5-Dihydroimidazol-2-ylidene Verwendung.<sup>[35,36]</sup>

### 3.1.4.1 Umsetzung mit dem Benzylidenkomplex **5b**

#### 3.1.4.1.1 Substitution von zwei Phosphanliganden

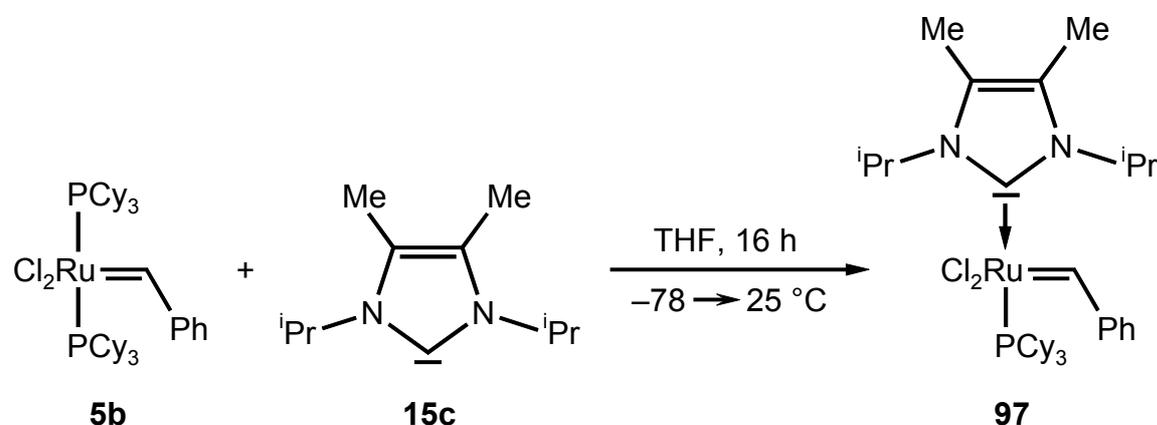
Der Benzylidenkomplex **5b** reagiert mit 2.2 Äquivalenten des N-heterocyclischen Carbens **15c** zu dem Carbenkomplex **96**, der als ockergelber Feststoff in einer Ausbeute von 58 % anfällt. Der Komplex **96** ist kurzzeitig luftstabil und zeigt ein relativ gutes Löslichkeitsverhalten. So löst er sich gut in Dichlormethan, Chloroform, Aceton, THF und Toluol, nicht aber in Diethylether und *n*-Pentan.



Wie Untersuchungen von *Grubbs*<sup>[36c]</sup> und *Nolan*<sup>[36h,i]</sup> zeigen, ist es nicht immer möglich, Komplexe wie **96** darzustellen, die zwei nucleophile Carbenliganden besitzen. Statt dessen läßt sich oftmals bei analogen Versuchen mit voluminöseren N-heterocyclischen Carbenen nur ein Phosphanligand verdrängen, selbst wenn das Carben im zehnfachen Überschuß eingesetzt wird.

### 3.1.4.1.2 Substitution von einem Phosphanliganden

Durch Variation der Stöchiometrie (Molverhältnis **5b** / **15c** = 1 zu 1.1) und der Reaktionsbedingungen ( $-78\text{ °C}$ ) läßt sich ausgehend von den gleichen Edukten wie bei der zuvor beschriebenen Reaktion (**5b** und **15c**) der "gemischte" nucleophile Carben/Phosphan-Komplex **97** darstellen, wobei die Ausbeute mit 31 % recht niedrig ist. Der braune Produktkomplex **97** ist von seiner Stabilität und seiner Löslichkeit mit dem Bis(imidazol-2-yliden)-Komplex **96** vergleichbar.



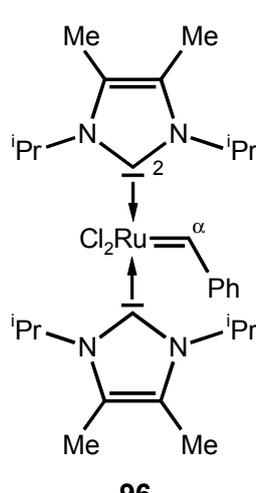
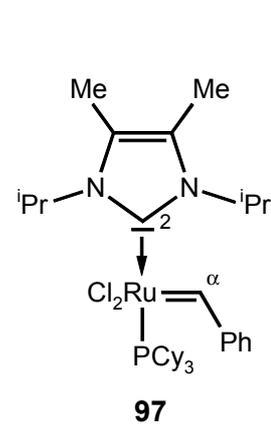
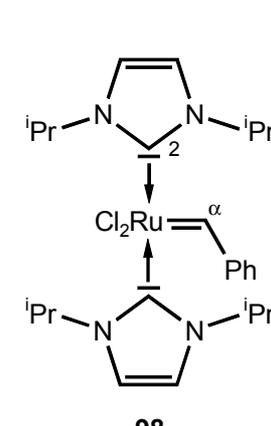
### 3.1.4.1.3 Diskussion der spektroskopischen Daten

Die Zusammensetzung der Komplexe **96** und **97** wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse bestätigt. Die Resonanz im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **97** bei  $\delta = 39.7$  (s), im Vergleich zum Edukt **5b** ( $\delta = 36.61$ <sup>[1e]</sup>) nahezu unverändert, zeigt, daß noch ein Phosphanligand vorhanden ist. Erwartungsgemäß findet man für **96** keine Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum.

Auch die Integrationsverhältnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren untermauern die gefundenen Zusammensetzungen. Für den (Imidazol-2-yliden)-Komplex **97** detektiert man die Resonanz des Protons am Carben-Kohlenstoff bei  $\delta = 20.20$ . Sie ist durch eine Kopplung zum Phosphor des Phosphanliganden zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{P,H}} = 4.3$  Hz aufgespalten. Für die beiden Methylgruppen am Heterofünfring ( $\delta = 2.13$  und  $2.28$ ) sowie für die Protonen der tertiären Kohlenstoffe an den beiden Isopropylgruppen ( $\delta = 4.12$

und 5.45) beobachtet man jeweils zwei Signale. Offensichtlich ist die freie Drehbarkeit um die Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung aus sterischen Gründen gehindert.

Tabelle 3: Vergleich ausgewählter  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Carbenkomplexe **96**, **97** und **98** ( $\delta$  in ppm, Multiplizität in ( )).

	 <b>96</b>	 <b>97</b>	 <b>98</b>
Lösungsmittel	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
$^1\text{H}$ -NMR	$\delta$	$\delta$	$\delta$
H- $\alpha$	21.14 (s)	20.20 (d)	20.45 (s)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\delta$	$\delta$	$\delta$
C-2	186.5 (s)	182.1 (d)	183.5 (s)
C- $\alpha$	294.1 (s)	293.8 (d)	295.6 (s)
Literatur	hier	hier	[35]

In Übereinstimmung damit findet man auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die Methylkohlenstoff- und tertiären Kohlenstoffatome ( $\delta = 10.6$  und  $10.9$  bzw.  $51.7$  und  $54.2$ ) unterschiedliche chemische Verschiebungen. Ebenso stellt man auch eine Inäquivalenz der beiden olefinischen Kohlenstoffatome fest. Die Ausbildung einer Bindung zwischen dem Imidazol-2-yliden **15c** und dem Rutheniumzentrum kann  $^{13}\text{C}$ -spektroskopisch anhand der

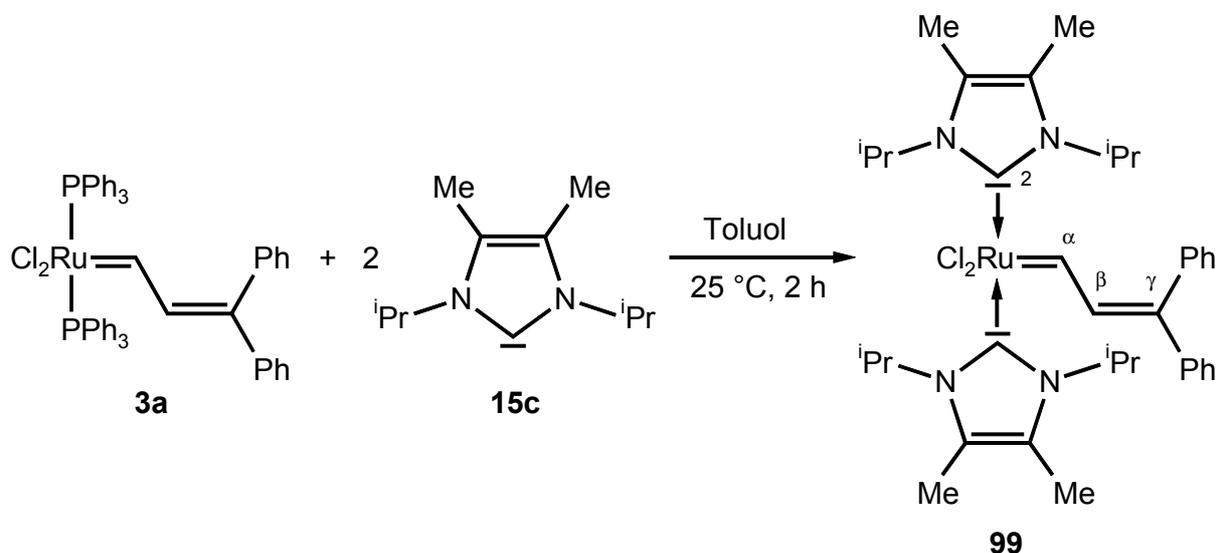
Hochfeldverschiebung des Carbenkohlenstoffs (C-2) von  $\delta = 205.9^{[26]}$  im freien Carben nach  $\delta = 182.1$  (d,  $^2J_{P,C} = 79.8$  Hz) erkannt werden.

Bei tiefstem Feld registriert man bei  $\delta = 293.8$  das Dublett ( $^2J_{P,C} = 8.6$  Hz) des anderen Carbenkohlenstoffatoms C- $\alpha$ , was die unterschiedliche Natur der beiden Ruthenium-Carbenbindungen widerspiegelt. Es ist gegenüber dem Edukt ( $\delta = 294.72^{[1e]}$ ) nur unwesentlich verschoben. Die ebenfalls detektierbaren Resonanzen der Cyclohexyl- und der Phenylkohlenstoffe zeigen keine Besonderheiten auf.

Die NMR-Daten des Bis(imidazol-2-yliden)-Komplexes **96** sind - wie auch *Tabelle 3* zeigt - ähnlich zu denen von **97**. Wie nicht anders zu erwarten, können jedoch keine Signale für die Cyclohexylgruppen gefunden werden. Ebenso entfallen auch die heteronuclearen Aufspaltungen, die im Komplex **97** durch das vorhandene Phosphoratom verursacht werden. Schließlich stimmen die signifikantesten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Daten auch gut mit dem literaturbekannten Komplex **98**<sup>[35]</sup> überein (siehe *Tabelle 3*).

### 3.1.4.2 Umsetzung mit dem Rutheniumvinylcarben-Komplex **3a**

Auch im Vinylcarben-Komplex **3a** können die beiden Phosphanliganden durch Zugabe von 2.2 Äquivalenten des Imidazol-2-ylidens **15c** verdrängt werden.



Nach Aufarbeitung erhält man den luftstabilen ockergelben Feststoff **99** in einer Ausbeute von 81 %. Es handelt sich bei **99** um den ersten Rutheniumvinylcarben-Komplex mit zwei N-heterocyclischen Carbenen als Liganden. Die erst kürzlich veröffentlichten analogen Umsetzungen von Dimethylvinylcarben-Komplexen des Rutheniums mit voluminösen nucleophilen Carbenen lieferte hingegen nur die Produkte einer einfachen Phosphansubstitution.<sup>[36d,h,i,38]</sup>

Die Elementaranalyse weist dem Komplex **99** die korrekte Zusammensetzung zu.

Von **99** wurden bei mehreren Temperaturen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gemessen. Bei 350 K (77 °C) und 298 K (25 °C) zeigen sich stark verbreiterte Signale, die sich teilweise überlagern, was auf ein dynamisches Verhalten schließen lässt. Durch Abkühlen auf 200 K (-73 °C) lässt sich die Rotation auf der NMR-Zeitskala einfrieren und man erhält ein eindeutig interpretierbares Spektrum, welches im folgenden diskutiert werden soll. Man findet insgesamt vier Dubletts im Bereich von  $\delta = 1.0$  bis 1.6 mit einer Kopplungskonstanten von jeweils  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz für die Methylprotonen der Isopropylgruppen. Jeweils zwei Signale werden für die Methylgruppen am Carbenfünfring ( $\delta = 2.09$  und 2.16) und für die Protonen am tertiären Kohlenstoffatom der Isopropylgruppen ( $\delta = 4.28$  und 5.59) detektiert. Die beiden Protonen der Vinylcarbengruppe treten bei  $\delta = 19.44$  (H- $\alpha$ ) und  $\delta = 8.70$  (H- $\beta$ ) als Dubletts mit einer  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 11.3 Hz in Resonanz. Im protonenentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum relaxieren die Kohlenstoffatome des Imidazol-2-yliden-Liganden im typischen Bereich. Von hohem diagnostischem Wert ist hierbei wiederum die Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms bei  $\delta = 183.1$  (s). Der andere Carbenkohlenstoff C- $\alpha$  kann eindeutig dem Signal bei tiefstem Feld ( $\delta = 283.7$ ) zugeordnet werden. Schließlich sind die verbleibenden Kohlenstoffatome des Vinylcarben-Teils bei  $\delta = 143.5$  (C- $\beta$ ) und  $\delta = 130.5$  (C- $\gamma$ ) zu detektieren.

### 3.1.4.3 Grenzen der Reaktion

Bei den in Kapitel 3.1.4.1 und 3.1.4.2 beschriebenen Reaktionen zwischen den Rutheniumalkyliden-Komplexen vom "Grubbs-Typ" (**3a** und **5b**) mit dem N-heterocyclischen Carben **15c** entsteht immer das 2-Hydroimidazoliumchlorid **87** als

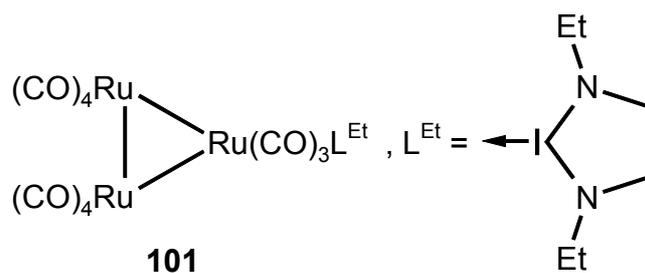
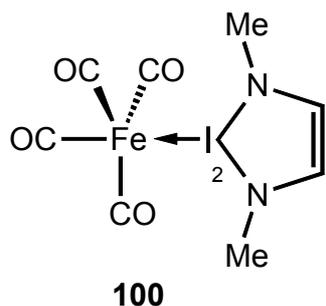
Nebenprodukt (vergleiche Kapitel 3.1.1.2 und 3.1.2), was erklärt, warum die isolierten Ausbeuten der Carbenkomplexe **96** (58 %), **97** (31 %) und **99** (81 %) teilweise nur mäßig sind. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Salzes **87** in Toluol bzw. in THF kann dieses jedoch sehr leicht vom jeweiligen Hauptprodukt **96**, **97** und **99** abgetrennt werden.

Auch die Umsetzung des Rutheniumvinylcarben-Komplexes **3a** mit 1 - 1.2 Äquivalenten des Imidazol-2-ylidens **15c** liefert **87** als (abtrennbares) Nebenprodukt. Bei der unselektiven Reaktion erhält man zusätzlich ein nicht auftrennbares Gemisch aus der Ausgangsverbindung **3a**, dem erwarteten Produkt ( $\equiv$  einem zu **97** analogen "gemischten" nucleophilen Carben/Phosphan-Komplex) sowie dem Bis(imidazol-2-yliden)-Komplex **96**. Daneben können noch weitere, nicht identifizierbare Produkte  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

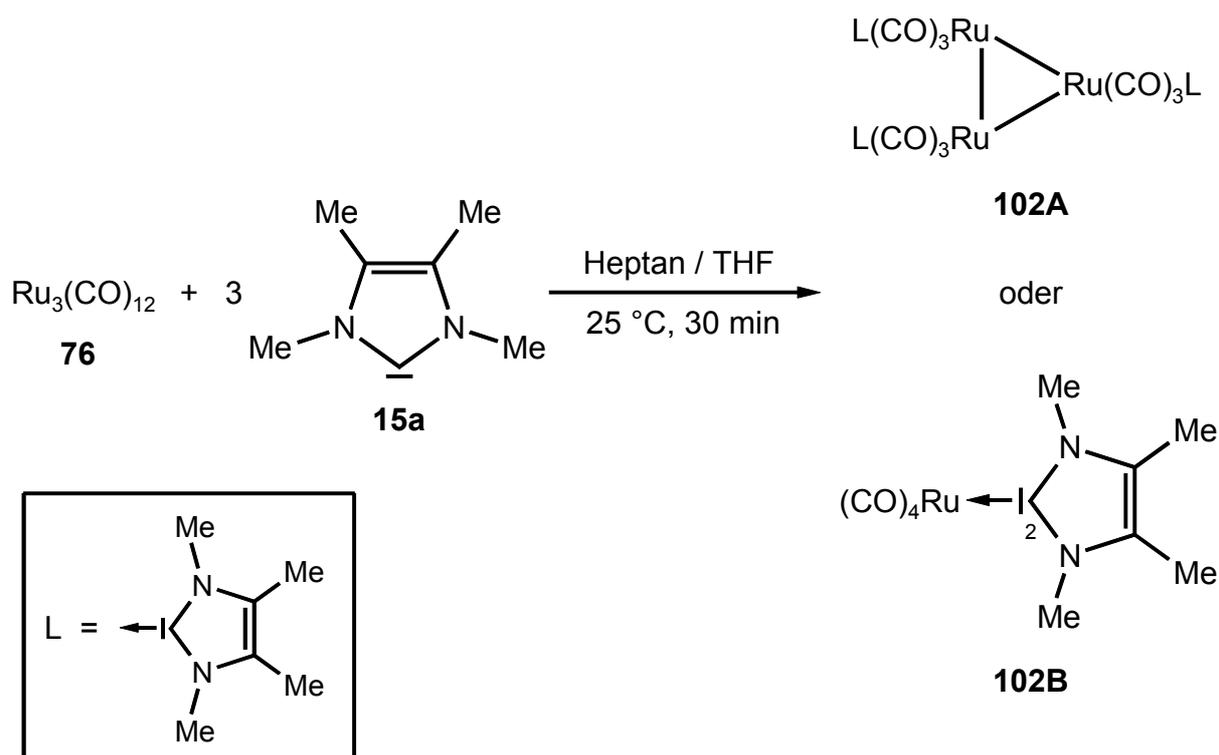
Ebenfalls unselektiv verlaufen die Umsetzungen, die mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**15a**) durchgeführt werden. Anscheinend ist das im Vergleich zu **15c** sterisch weniger aufwendige nucleophile Carben **15a** nicht in der Lage, als Ligand die entstehenden, zu **96**, **97** und **99** analogen 16-Valenzelektronen-Carbenkomplexe ausreichend abzuschirmen und damit kinetisch zu stabilisieren.

### 3.1.5 Umsetzung von Dodecacarbonyltriruthenium (**76**) mit dem nucleophilen Carben **15a**

In der Literatur sind eine Reihe von Eisen(0)-Komplexe mit nucleophilen Carbenliganden beschrieben,<sup>[19d]</sup> wie etwa der von *Öfele* und *Herrmann* aus Eisenpentacarbonyl dargestellte Komplex **100**.<sup>[88]</sup> Eines der wenigen bekannten Beispiele für einen analogen Komplex des schwereren Homologen Ruthenium veröffentlichte *Lappert* bereits 1977.<sup>[89]</sup> Durch Umsetzung eines *Wanzlick*-Olefins mit Dodecacarbonyltriruthenium (**76**) synthetisierte er den Monocarben-Komplex **101**. Das Ergebnis war insofern überraschend, als daß vergleichbare Reaktionen von **76** mit Alkyl- oder Arylphosphanen, die ja oftmals ein ähnliches Reaktionsverhalten wie nucleophile Carbene zeigen,<sup>[19b]</sup> bevorzugt zu den trisubstituierten Clustern  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PR}_3)_3]$  ( $\equiv$  **102A** für  $\text{L} = \text{PR}_3$ ) führen.<sup>[90]</sup>



Setzt man Dodecacarbonyltriruthenium (**76**) mit dem Imidazol-2-yliden **15a** im Molverhältnis 1:3 bei 25 °C um, so beobachtet man mittels IR-Reaktionskontrolle die Abnahme der CO-Schwingungsbanden des Eduktes **76**. Diese liegen bei 2060 (vs), 2031 (s) und 2012 (w)  $\text{cm}^{-1}$  und sind nach 30 Minuten verschwunden. Nach der Aufarbeitung läßt sich das Produkt **102** in Form eines gelb-orangen Feststoffes isolieren, von dem die genaue Struktur nicht zweifelsfrei bestimmt werden kann. In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten lassen sich zwei Strukturvorschläge erstellen (**102A** und **102B** - siehe unten). In **102A** ist die Dreikernstruktur des Ausgangskomplexes **76** noch erhalten, während der mononucleare Komplex **102B** aus **76** durch Spaltung der Metall-Metall-Bindungen durch das nucleophile Carben hervorgeht.



Eine massenspektrometrische Untersuchung von **102** ist nicht möglich, da sich die Probe unter den erforderlichen Meßbedingungen vollständig zersetzt.

Auch die Elementaranalyse kann keine klare Tendenz zu einem Strukturvorschlag aufzeigen, da die berechneten Werte für **102A** und **102B** nicht genug voneinander differieren. Auf jeden Fall kann aber das Vorliegen eines zu dem "Lappert-Komplex" **101** analogen einfach substituierten trinuclearen Komplexes ausgeschlossen werden.

Wesentlich aufschlußreicher ist das IR-Spektrum, das die drei Carbonylbanden bei 2044 (s), 1960 (s) und 1928 (vs)  $\text{cm}^{-1}$  zeigt. Wie ein Vergleich mit den entsprechenden Werten des Eisenkomplexes **100** zeigt (siehe *Tabelle 4*) stimmen diese in Lage und Intensität sehr gut miteinander überein, was als klares Indiz für die Richtigkeit von Strukturvorschlag **102B** angesehen werden kann.

Die NMR-spektroskopischen Daten lassen auf eine dynamische Struktur von **102** schließen. So findet man im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum für die Carbonyl-Kohlenstoffatome nur ein Signal bei  $\delta = 207.5$ . Der Carbenkohlenstoff C-2 des Metallkomplexes tritt bei  $\delta = 170.2$  in Resonanz und weist damit gegenüber dem ungebundenen "Kuhn-Carben" **15a** ( $\delta = 212.7^{[26]}$ ) eine deutliche diamagnetische Verschiebung auf. Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Werte der Komplexe **102** und **100** zeigt eine Differenz von jeweils ca. 10 ppm für C-2 und die Carbonylkohlenstoffatome (*Tabelle 4*).

Das linienarme Protonenspektrum liefert zwei Signale bei  $\delta = 1.36$  und  $\delta = 3.29$  für die Wasserstoffatome der Methylgruppen an der Doppelbindung bzw. an den Stickstoffatomen.

Aus den analytischen Daten, besonders aus dem IR-Spektrum, läßt sich eine Tendenz zugunsten des Strukturvorschlags **102B** ableiten, ebenso wie aus dem Reaktionsverhalten des Komplexes **102** gegenüber *tert*-Butylphosphaalkin (**25a**), welches in Kapitel 3.3.6 näher beleuchtet wird.

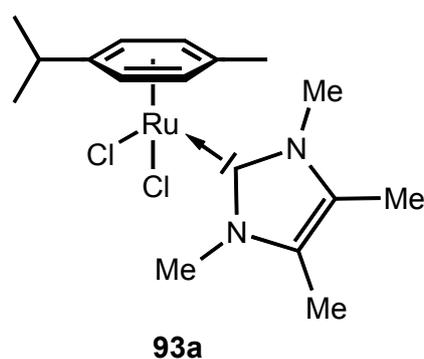
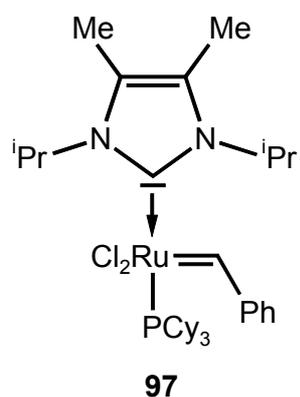
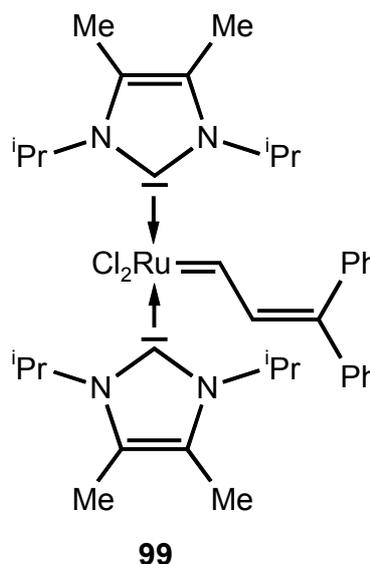
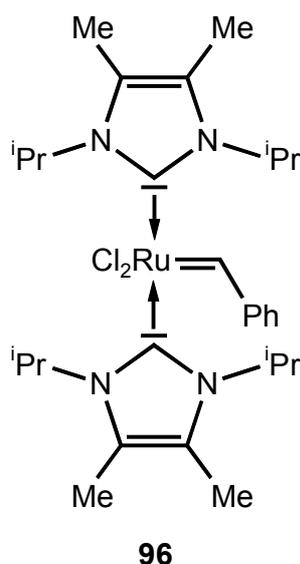
*Tabelle 4:* Gegenüberstellung ausgewählter IR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Carbenkomplexe **102** und **100** ( $\bar{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ , Intensität in ( ),  $\delta$  in ppm).

	<b>102</b>	<b>100</b>
<b>IR</b>	$\bar{\nu}$	$\bar{\nu}$
CO	2044 (s)	2044 (s)
	1960 (s)	1963 (s)
	1928 (vs)	1929 (vs)
Lösungsmittel	THF	<i>n</i> -Hexan
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\delta$	$\delta$
C-2	170.2	179.03
CO	207.5	217.78
Lösungsmittel	THF- $\text{d}_8$	Acetonitril- $\text{d}_3$
Literatur	hier	[88]

### 3.1.6 Katalytische Reaktionen

Nachdem einige Rutheniumkomplexe mit den "Kuhn-Carbenen" **15a** und **15c** als Liganden erfolgreich dargestellt werden konnten (siehe Kapitel 3.1.1 sowie 3.1.3 bis 3.1.5), soll im folgenden deren katalytische Aktivität überprüft werden. Das derzeit wohl wichtigste Einsatzgebiet der Rutheniumalkyliden-Katalysatoren ist die Olefinmetathese,<sup>[3]</sup> weshalb eine ausführliche Untersuchung auf diesem Gebiet nicht fehlen darf. Deshalb wird die Fähigkeit der unten aufgeführten Komplexe **96**, **99**, **97** und **93a** daraufhin untersucht, Ringschlußmetathesen (RCM) zu katalysieren.

Es soll aber auch nicht unerwähnt bleiben, daß rutheniumhaltige Komplexe auch als wirksame Katalysatoren für andere Reaktionen auftreten können.<sup>[91]</sup> Aus diesem Grund wird das Reaktionsverhalten von Diazoessigsäureethylester (**103**) und Phenylacetylen (**104**) gegenüber katalytischen Mengen an **93a**, **99** und **97** getestet.



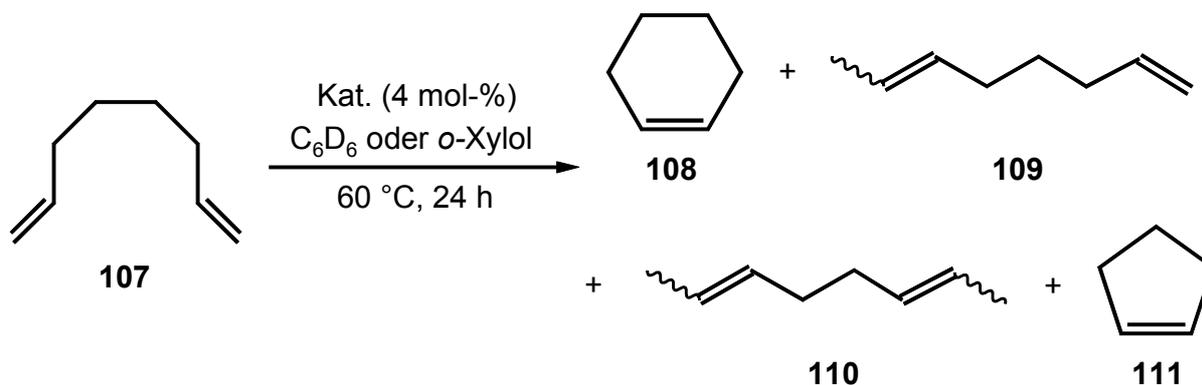


Bis(triphenylphosphan)-substituierte Komplex **3a**, aus welchem **99** durch Umsetzung mit dem nucleophilen Carben **15c** hergestellt wird, keinerlei Reaktivität in der RCM besitzt.<sup>[92]</sup>

Alle hier gefundenen Umsetzungsraten sind allerdings unbefriedigend, wenn man sie mit den besten Metathese-Katalysatoren vergleicht,<sup>[36c,d,f,h]</sup> welche teilweise schon nach wenigen Minuten bei Temperaturen von 25 °C bis 45 °C zu einer quantitativen Umsetzung führen.

### 3.1.6.1.2 Umsetzung mit 1,7-Octadien (107)

Mit 1,7-Octadien (**107**) als Substrat wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der zuvor vorgestellten RCM (Benzol-d<sub>6</sub>, 60°C) eine Umsetzung mit 4 mol-% der Carbenkomplexe **96** bzw. **97** durchgeführt.



Katalysator	<b>96</b>	<b>97</b>
Umsatz	95 %	69 %
<b>108</b>	36 %	69 %
<b>109</b>	21 %	0 %
<b>110</b>	37 %	0 %
<b>111</b>	1 %	0 %

Nach 24 Stunden stellt man für den Katalysator **97** eine selektive Metathese zu Cyclohexen (**108**) fest, wobei die durch Integration über die allylischen Wasserstoffatome  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte Umsetzung 69 % beträgt.

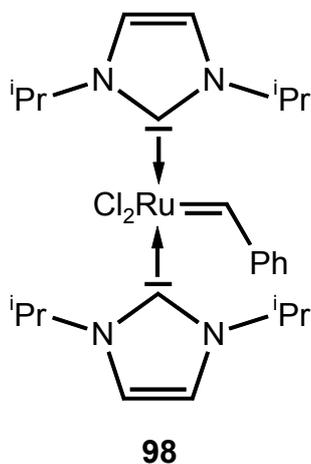
Die analoge Reaktion mit dem Biscarben-Komplex **96** führt dagegen laut Protonenspektrum zu einem anderen, vielseitigeren Produktbild. Da dieses nur mittels GC-MS-Analyse entschlüsselt werden kann, wird die gleiche Reaktion nochmals in *o*-Xylol durchgeführt, um eine Überlagerung des Peaks des Lösungsmittels mit denen von Edukt und den Produkten zu vermeiden.

Die Auswertung ergibt einen hohen Umsetzungsgrad von 95 % nach eintägiger Reaktion bei 60 °C. Neben dem erwarteten Produkt, dem Cyclohexen (**108**: 36 %), läßt sich 1,6-Octadien (**109**: 21 %) und 2,6-Octadien (**110**: 37 %) jeweils als *E/Z*-Gemisch nachweisen. Anscheinend katalysiert **96** also nicht nur die Ringschlußmetathese von  $\alpha,\omega$ -Dienen, sondern gleichzeitig auch die Isomerisierung von terminalen Alkenen zu den thermodynamisch stabileren internen Olefinen. Schließlich enthält das Reaktionsgemisch noch zu 1 % Cyclopenten (**111**), welches wohl durch RCM aus dem Isomerisierungsprodukt 1,6-Octadien (**109**) hervorgegangen ist.

Von einer ähnlichen Doppelbindungsisomerisierung mit anschließender (allerdings vollständiger) Ringschlußmetathese berichteten erst kürzlich *Fürstner* und *Nolan*, die so neben einem erwarteten 21-gliedrigen Lacton auch einen 20-gliedrigen Ring erhielten.<sup>[36d]</sup> Des weiteren kann mit Hilfe eines Rutheniumvinylcarben-Komplexes nach einer Studie von *Grubbs* die Isomerisierung von Allylethern und Allylalkoholen durchgeführt werden.<sup>[1d]</sup> Ansonsten sind vergleichbare Isomerisierungsreaktionen oftmals den "klassischen" Katalysatoren, wie z. B. Hydridoruthenium-Komplexen<sup>[91]</sup>, vorbehalten.

Abschließend soll noch ein Vergleich mit dem von *Herrmann* synthetisierten Komplex **98** (siehe auch Kapitel 3.1.4.1.3) vorgenommen werden, welcher sich von dem hier eingesetzten Katalysator **96** nur durch das Fehlen der Methylgruppen an der Fünfring-Doppelbindung unterscheidet. Ausgehend von 1,7-Octadien (**107**) beobachtete er mit 2 mol-% **98** schon nach zehn Minuten die selektive Bildung des RCM-Produktes Cyclohexen (**108**), jedoch keine Isomerisierung.<sup>[35]</sup> Dieser enorme Aktivitäts- und Selektivitätsunterschied im Vergleich zu **96** erscheint unerwartet, da die als Liganden auftretenden nucleophilen Carbene in **96** und **98** sich hinsichtlich der für die Metathese entscheidenden Eigenschaften<sup>[36h,92]</sup>, nämlich Basizität (Nucleophilie) und Sterik (beides sollte möglichst groß sein), nicht wesentlich unterscheiden sollten. An dieser Stelle sollte auch nicht unerwähnt bleiben, daß die

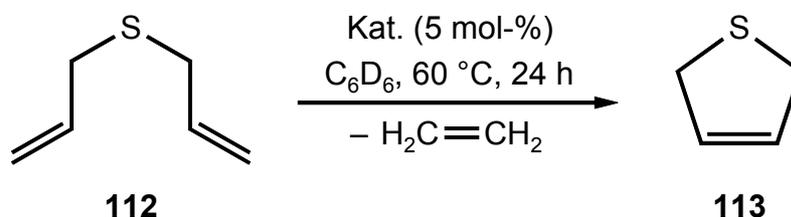
hervorragende Metatheseaktivität von einem zu **98** analogen "Herrmann-Komplex" von Grubbs in einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1999 in Zweifel gezogen wurde.<sup>[92]</sup>



### 3.1.6.1.3 Umsetzung mit Diallylsulfid (**112**)

Normalerweise zeichnen sich Metathesekatalysatoren vom "Grubbs-Typ", wie **3b** oder **5b** (siehe Kapitel 1.1.1), durch eine hohe Beständigkeit und eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus.<sup>[3]</sup> Jedoch zeigen sich schwefelhaltige Substrate nicht selten als unverträglich mit den Rutheniumalkyliden-Komplexen, so daß die Ringschlußmetathese (RCM) zu cyclischen Sulfiden nicht effektiv katalysiert wird. Mit den normalerweise empfindlicheren "Schrock-Katalysatoren" (Molybdänalkyliden-Komplexe) konnten dagegen weitaus bessere Ergebnisse auf diesem Gebiet erzielt werden.<sup>[13c,93]</sup> Anscheinend koordiniert der "weiche" Elektronenpaardonator Schwefel besser an das Rutheniumzentrum als an das "härtere" Übergangsmetall Molybdän, so daß die "Grubbs-Katalysatoren" inhibiert werden. Unter Berücksichtigung dieses Kenntnisstandes verwundert es nicht, daß die Umsetzung von Diallylsulfid (**112**) zu 2,5-Dihydrothiophen (**113**) in Gegenwart von 5 mol-% des Rutheniumcarben-Komplexes **97** oder **99** zu sehr schlechten Umsetzungsraten (7 % bzw. 9 %) führt. Auch durch Verlängerung der Reaktionszeit oder Erhöhung der Temperatur kann das Resultat nicht verbessert werden. Dies spricht für eine Inhibierung oder Zersetzung des jeweiligen rutheniumhaltigen Katalysators **97** oder **99** durch das schwefelhaltige Substrat und / oder Produkt.

Wesentlich besser verläuft die Reaktion bei Verwendung des Bis(imidazol-2-yliden)-Rutheniumkomplexes **96** als Katalysator. Der Umsatzgrad beträgt nach 24-stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 60 °C 69 %.



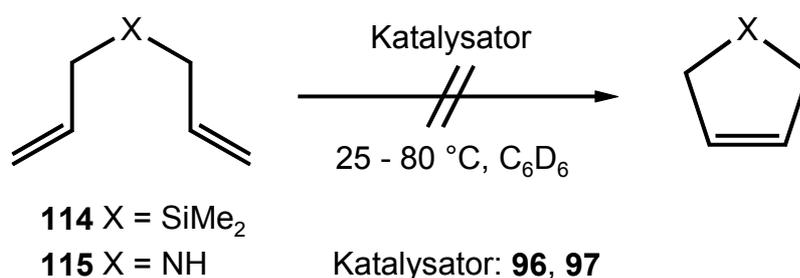
Katalysator	<b>96</b>	<b>99</b>	<b>97</b>
Umsatz	69 %	9 %	7 %

Zur Erklärung der verschiedenen Katalysator-Aktivitäten ist eine Betrachtung des Mechanismus der Olefinmetathese unerlässlich. Es wird im allgemeinen ein dissoziativer Mechanismus postuliert, d. h. zur Generierung der aktiven Spezies dissoziiert ein labil gebundener Ligand (meistens ein tertiäres Phosphan) vom Metallzentrum.<sup>[8,94]</sup> In Anwesenheit von "weichen" Substraten, wie eben dem Diallylsulfid (**112**), könnte nun das Intermediat durch das Substrat koordiniert und damit die Reaktion inhibiert werden. Ein solcher Mechanismus scheint für den Benzylidenruthenium-Komplex **97** plausibel, da dieser einen relativ schwach gebundenen Tricyclohexylphosphan-Liganden besitzt. Da nucleophile Carbene jedoch viel stärker an das Zentralmetall gebunden sind,<sup>[36b,95]</sup> könnte im Falle des Bis(imidazol-2-yliden)-Komplexes **96** ein assoziativer Reaktionsweg beschritten werden, der eine Komplexierung durch das schwefelhaltige Substrat und damit die Vergiftung des Katalysators erschwert. Ein assoziativer Mechanismus wurde im übrigen auch für die Olefinmetathese mit bimetallicen Rutheniumkatalysatoren diskutiert.<sup>[96]</sup>

Nach diesen Überlegungen sollte man zunächst auch für den Rutheniumkomplex **99**, welcher wie **96** zwei N-heterocyclische Carbene als Liganden trägt, eine höhere Umsatzrate bei der Reaktion erwarten. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß Rutheniumbenzyliden-Katalysatoren (wie **96**) in der Regel eine höhere Metatheseaktivität zeigen als die entsprechenden Vinylcarben-Analoga (wie **99**).<sup>[3c]</sup> Diese Tendenz konnte bei der bereits in Kapitel 3.1.6.1.1 vorgestellten RCM verifiziert werden.

### 3.1.6.1.4 Grenzen der Reaktion

Die  $\alpha,\omega$ -Diene Diallyldimethylsilan (**114**) und Diallylamin (**115**) lassen sich durch die Rutheniumbenzyliden-Komplexe **96** und **97** nicht einer Ringschlußmetathese zu den entsprechenden Heterofünfringen unterziehen. Selbst bei Temperaturen von bis zu 80 °C und Reaktionszeiten von mehreren Tagen findet keine Reaktion statt.

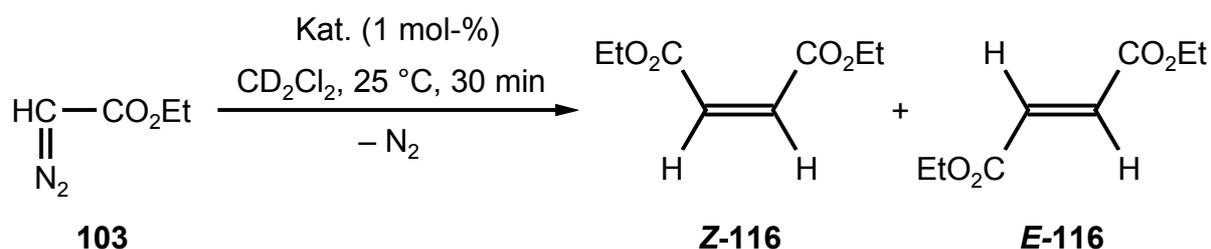


Aus der Literatur ist bekannt, daß sekundäre Amine mitunter ungeeignete Substrate für die RCM mit *Grubbs*-Katalysatoren sind.<sup>[1b,3,93c]</sup> Das Problem kann durch Einführung von Schutzgruppen oder Protonierung der Amine zu den entsprechenden Ammoniumsalzen, welche sich gut katalysieren lassen, umgangen werden. Auf diese Vorgehensweise wurde hier allerdings verzichtet.

Wie neuere Arbeiten zeigen, besitzen Rutheniumalkyliden-Komplexe mit nucleophilen Carbenliganden hervorragende Eigenschaften in der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP).<sup>[35,36b,h,37]</sup> Leider konnten solche Reaktionen mit den Katalysatoren **93a**, **96**, **97** und **99** nicht durchgeführt und untersucht werden, da die notwendigen Gerätschaften und Methoden zur Analyse von Polymeren nicht zur Verfügung standen. Deshalb bleibt die Frage, ob die ROMP durch Verwendung von "*Kuhn*-Carbenen" als Liganden hätte verbessert werden können, unbeantwortet.

### 3.1.6.2 Synthese von Alkenen ausgehend von Diazoessigsäureethylester (103)

$\alpha$ -Diazoester können mit verschiedenen rutheniumhaltigen Verbindungen katalytisch zersetzt werden. Dabei kommt es unter Abspaltung von Stickstoff zur Dimerisierung der Carbene zu Alkenen.<sup>[31,97]</sup> Zur Überprüfung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Rutheniumkomplexe hinsichtlich ihrer Reaktivität in dieser Reaktion wird eine Lösung von Diazoessigsäureethylester (**103**) in Dichlormethan- $d_2$  bei 25 °C mit 1 mol-% des Katalysators **99**, **97** oder **93a** versetzt. Man beobachtet eine schnell einsetzende, starke Gasentwicklung. Nach 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC-MS untersucht. Es lassen sich zwei Produkte nachweisen, und zwar Maleinsäurediethylester (**Z-116**) und Fumarsäurediethylester (**E-116**), die im Verhältnis 8:1 (für **93a**) bis 18:1 (für **99**) erhalten werden.

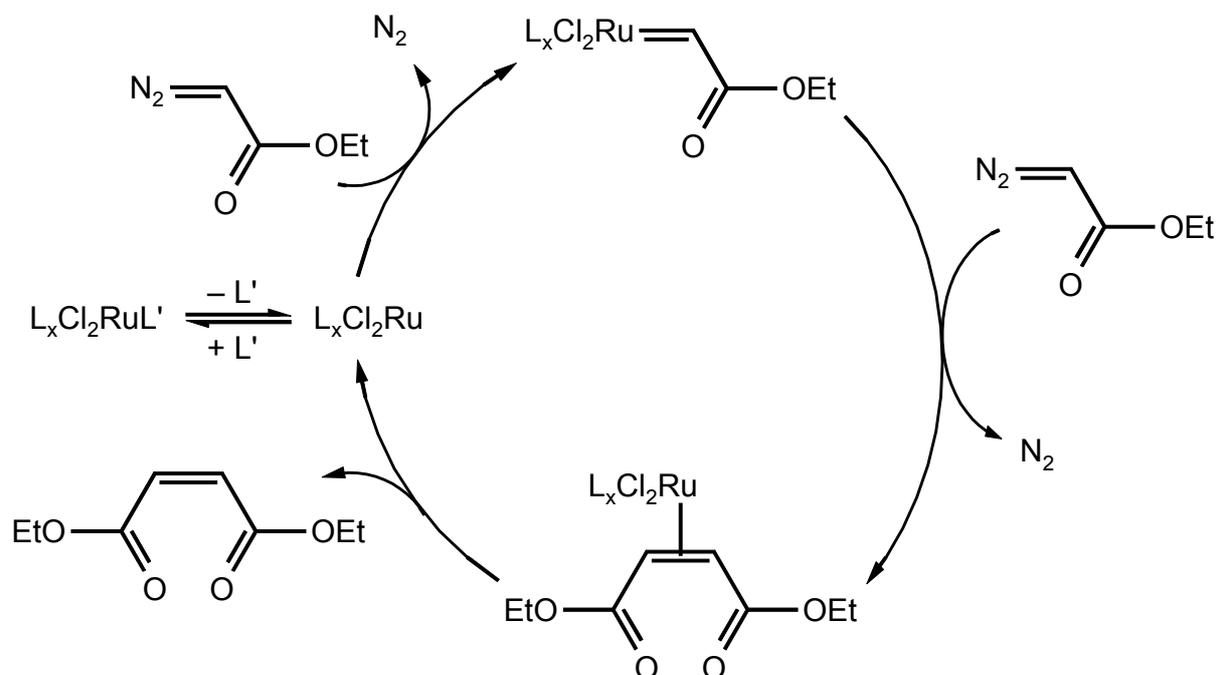


Katalysator	<b>99</b>	<b>97</b>	<b>93a</b>
Umsatz	58 %	100 %	28 %
<b>Z-116</b>	55 %	94 %	25 %
<b>E-116</b>	3 %	6 %	3 %

Bemerkenswert ist, daß die Umsetzung mit dem "gemischten" Phosphan/Carben-Komplex **97** bereits nach sehr kurzer Reaktionszeit vollständig beendet ist. Im Falle der Katalysatoren **99** und **93a** beträgt die Umsetzungsrate dagegen nur 58 % bzw. 28 %; eine quantitative Umwandlung läßt sich jedoch auch hier nach 24-stündigem Rühren erreichen. Ein Teil des gebildeten Maleinsäurediethylesters (**Z-116**) isomerisiert bei der längeren Katalysezeit zu

dem thermodynamisch stabileren Fumarsäureester **E-116**, so daß letztendlich das *cis/trans*-Verhältnis (**Z-116**:**E-116**) nur noch bei 1.5:1 (für **93a**) bzw. 3:1 (für **99**) liegt.

Der Mechanismus der Reaktion läßt sich folgendermaßen schematisch darstellen:

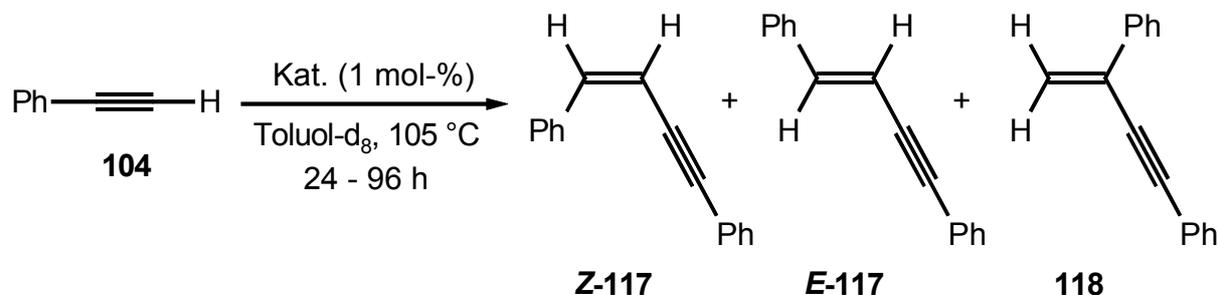


Der einleitende und vermutlich auch geschwindigkeitsbestimmende Schritt<sup>[97f]</sup>, die Dissoziation eines Liganden vom Zentralmetall des Katalysators, ist nur bei 18-Valenzelektronen-Komplexen wie **93a** zwingend erforderlich. Die Komplexe **99** und **97** mit ihren 16 Valenzelektronen können sich dagegen wohl direkt an der Reaktion beteiligen, was eine mögliche Erklärung für deren höhere Katalyseaktivität sein könnte.

### 3.1.6.3 Dimerisierung von Phenylacetylen (**104**)

In Gegenwart von einem Mol-% der Rutheniumkomplexe **97** oder **93a** kann Phenylacetylen (**104**) bei 105 °C einer Kopf-Kopf-Dimerisierung zu den beiden zueinander isomeren Eninen **Z-117** und **E-117** unterzogen werden. Im Falle von **97** verläuft die Reaktion mit einem *E/Z*-Verhältnis von ungefähr 1:12 hochselektiv; die Umsetzung ist aber mit 40 % nach 24

Stunden nur mäßig. In jeder Beziehung schlechtere Resultate ergeben sich mit Katalysator **93a**, woran auch eine Erhöhung der Reaktionsdauer von 24 auf 96 Stunden nichts zu ändern vermag.



Katalysator	<b>97</b>	<b>93a</b>
Reaktionsdauer	24 h	96 h
Umsatz	40 %	11 %
<b>Z-117</b>	37 %	4 %
<b>E-117</b>	3 %	7 %
<b>118</b>	0 %	0 %

Das Auftreten des Kopf-Schwanz-Kupplungsproduktes **118**, welches häufig mit Katalysatoren auf Titan-, Palladium- oder Rhodimbasis entsteht,<sup>[91]</sup> kann aufgrund der analytischen Daten (<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und GC-MS) ausgeschlossen werden.

Vergleichbare rutheniumkatalysierte Reaktionen mit terminalen Acetylenen wurden in der Literatur schon mehrfach beschrieben.<sup>[17a,31,98]</sup> In der Regel werden Hydridoruthenium-Komplexe als Katalysatoren verwendet, die im Vergleich zu **97** und insbesondere zu **93a** wesentlich höhere Ausbeuten ermöglichen. Allerdings wird die Stereoselektivität, welche mit Rutheniumalkylen-Komplex **97** erreicht wird, in vielen Fällen nicht erzielt. Die mechanistischen Vorstellungen der einzelnen Autoren über den genauen Verlauf der Reaktionen und die dabei durchlaufenen Intermediate gehen teilweise weit auseinander. Als

Zwischenstufen werden z. B. Alkinyl- bzw. Vinyliden-Komplexe oder aber Ruthenacyclopentadiene postuliert.<sup>[17a,31,98]</sup>

#### 3.1.6.4 Fazit

Die Rutheniumkomplexe **93a**, **96**, **97** und **99** mit "Kuhn-Carbenen" als Liganden sind grundsätzlich als Katalysatoren für die Knüpfung von C/C-Bindungen einsetzbar. Allerdings sind die gezeigten katalytischen Aktivitäten - verglichen mit literaturbekannten Katalysatoren - oftmals nur mäßig.

Besonders unbefriedigende Ergebnisse liefert der *p*-Cymol-Rutheniumkomplex **93a**. Möglicherweise ist dieser 18-Valenzelektronen-Komplex so stabil, daß die erforderliche Dissoziation eines Liganden und die damit verbundene Generierung der katalytisch aktiven Spezies sich kaum verwirklichen läßt.

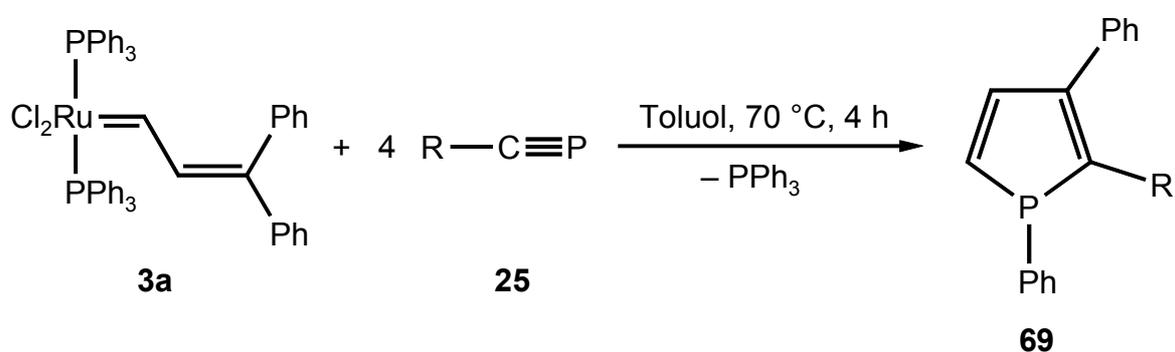
Als wesentlich wirkungsvoller erweisen sich die Benzylidenruthenium-Komplexe **96** und **97**. So gelingt mit **96** sogar die Ringschlußmetathese (RCM) eines schwefelhaltigen  $\alpha,\omega$ -Diens, die oftmals mit Katalysatoren vom "Grubbs-Typ" nicht möglich ist. Bei der Reaktion von 1,7-Octadien (**107**) mit dem gleichen Katalysator konkurriert überraschenderweise die RCM mit einer Doppelbindungsisomerisierung des Eduktes **107**. Das vielleicht bemerkenswerteste Resultat erzielt man bei der Umsetzung von Diazoessigsäureethylester (**103**) in Gegenwart von **97**, wo es zu einer schnellen hochstereoselektiven und quantitativen Umwandlung zu den Alkenen **Z-116** (Hauptprodukt) und **E-116** (Nebenprodukt) kommt.

## 3.2 Synthese und Reaktivität der 1H-Phosphole 69 und der 1H-Phosphirene 37

### 3.2.1 Reaktion von Dichloro-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium (3a) mit den Phosphaalkinen 25

#### 3.2.1.1 Darstellung der 1H-Phosphole 69

Wie bereits erwähnt, gelang *Polifka* aus der Arbeitsgruppe *Binger* die Synthese des 1H-Phosphols **69a** durch Umsetzung von 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (**25a**) mit dem Rutheniumvinylcarben-Komplex **3a** in Chloroform bei 55 °C (vergleiche Kapitel 1.3.5 und Kapitel 2.2).<sup>[77]</sup>



25, 69	a	b	c	d
R	<sup>t</sup> Bu	CMe <sub>2</sub> Et	1-Ad	MecHex
Ausbeute	39 %	36 %	23 %	22 %

Die Reproduktion dieses Ergebnisses ist möglich; jedoch kann eine Optimierung der Reaktion durch Variation der Reaktionsbedingungen realisiert werden. Insbesondere durch Verwendung von Toluol als Lösungsmittel und durch eine leichte Erhöhung der Reaktionstemperatur lässt sich eine gesteigerte Rohausbeute erzielen.

Die verbesserte Versuchsvorschrift läßt sich erfolgreich auf die Phosphaacetylene **25b-d** übertragen und eröffnet somit einen Zugang zu den neuartig substituierten *1H*-Phospholen **69b-d**.

Die Isolierung der Produkte **69** in Reinform gestaltet sich - wie erwartet - problematisch. Hatte doch schon *Polifka* in seiner Dissertation berichtet, daß "*weder durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan oder Ethanol noch durch Säulenchromatographie*" eine Abtrennung von dem ebenfalls anfallenden Triphenylphosphan realisiert werden kann.<sup>[77]</sup> Diese Aussage erweist sich als korrekt hinsichtlich der Kristallisation und der Chromatographie über Kieselgel. Auch die Kugelrohrdestillation ist keine effiziente Methode zur Auftrennung des Reaktionsgemisches, da die Phosphole **69** bei diesen Bedingungen (hohe Temperatur, Hochvakuum) - im Gegensatz zum Triphenylphosphan - zur Zersetzung neigen. Die beste Aufarbeitung realisiert man durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid, auch wenn diese Methode mit Ausbeuteverlusten einhergeht, weil sich die verschiedenen Fraktionen auf der Säule teilweise überschneiden. Die isolierte Ausbeute beträgt 39 % für **69a** und 36 % für **69b**.

Die Phosphole **69c** und **69d** lassen sich mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid nicht als Reinprodukte isolieren, sondern nur anreichern. Man erhält schließlich ein 1:1-Gemisch von **69c** und Triphenylphosphan bzw. ein 8:2-Gemisch für **69d**, woraus sich (unter Berücksichtigung der Gesamtmasse der Mischfraktion) eine "Reinausbeute" von 23 % für **69c** und 22 % für **69d** errechnen läßt.

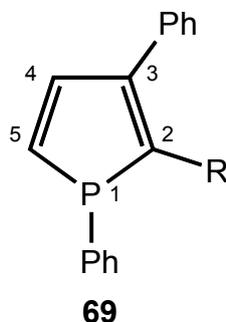
Die Phosphole **69** sind kurzzeitig luftstabil. Läßt man sie jedoch eine längere Zeit in Deuteriochloroform stehen, so kann man <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch einen sukzessiven unselektiven Zerfall beobachten.

In den EI-Massenspektren der Verbindungen **69** detektiert man den jeweiligen Molekülionenpeak mit relativen Intensitäten zwischen 14 % und 19 %. Dies belegt den formalen Aufbau der Heterocyclen aus einem Vinylcarben- und einem Phosphaalkinfragment.

Die angefertigte Elementaranalyse für **69a** und hochauflösende Massenspektren bestätigen diesen Befund.

Die Konstitution der Phosphole **69b-d** wird zweifelsfrei durch die spektroskopischen Daten und durch Vergleich mit dem bekannten Vertreter **69a**<sup>[77]</sup> belegt (siehe *Tabelle 5*).

Tabelle 5: Gegenüberstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der 1*H*-Phosphole **69a**, **69b** und **69d** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>1)</sup> bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub><sup>2)</sup>,  $\delta$  in ppm, *J* in Hz, Signalmultiplizitäten in ( ).<sup>a)</sup>



	<b>69a</b>		<b>69b</b>		<b>69d</b>	
R	<sup>t</sup> Bu		CMe <sub>2</sub> Et		MecHex	
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	$\delta$ <sup>1)</sup>		$\delta$ <sup>2)</sup>		$\delta$ <sup>2)</sup>	
P-1	13.4 (s)		16.3 (s)		14.5 (s)	
<sup>1</sup> H-NMR	$\delta$ <sup>1)</sup>	<i>J</i>	$\delta$ <sup>1)</sup>	<i>J</i>	$\delta$ <sup>2)</sup>	<i>J</i>
H-4	6.70 (dd)	<i>J</i> <sub>P,H</sub> = 13.6 <i>J</i> <sub>H,H</sub> = 6.7	6.71 (dd)	<i>J</i> <sub>P,H</sub> = 13.5 <i>J</i> <sub>H,H</sub> = 7.4	6.75 (dd)	<i>J</i> <sub>P,H</sub> = 12.4 <i>J</i> <sub>H,H</sub> = 7.4
H-5	6.68 (dd)	<i>J</i> <sub>P,H</sub> = 38.6 <i>J</i> <sub>H,H</sub> = 6.7	6.64 (dd)	<i>J</i> <sub>P,H</sub> = 36.4 <i>J</i> <sub>H,H</sub> = 7.4	6.68 (dd)	<i>J</i> <sub>P,H</sub> = 36.3 <i>J</i> <sub>H,H</sub> = 7.4
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	$\delta$ <sup>1)</sup>	<i>J</i>	$\delta$ <sup>2)</sup>	<i>J</i>	$\delta$ <sup>1)</sup>	<i>J</i>
C-2	157.2 (d)	<i>J</i> <sub>P,C</sub> = 10.1	155.8 (d)	<i>J</i> <sub>P,C</sub> = 11.1	158.0 (d)	<i>J</i> <sub>P,C</sub> = 12.5
C-3	146.2 (d)	<i>J</i> <sub>P,C</sub> = 12.4	146.3 (d)	<i>J</i> <sub>P,C</sub> = 13.1	146.5 (d)	<i>J</i> <sub>P,C</sub> = 11.7
C-4	142.9 (d)	<i>J</i> <sub>P,C</sub> = 6.7	142.9 (d)	<i>J</i> <sub>P,C</sub> = 6.9	143.7 (d)	<i>J</i> <sub>P,C</sub> = 7.0
C-5	132.0 (d)	<i>J</i> <sub>P,C</sub> = 1.9	132.5 (d)	<i>J</i> <sub>P,C</sub> = 1.4	132.4 (s)	
Literatur	[77]		hier		hier	

<sup>a)</sup> Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Daten des adamantylsubstituierten Phosphols **69c** nicht in die Tabelle aufgenommen.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **69** zeigen jeweils ein Singulett zwischen  $\delta = 12.8$  und  $16.3$  im für 1-Phenyl-1*H*-phosphole typischen Bereich<sup>[59a,c]</sup>.

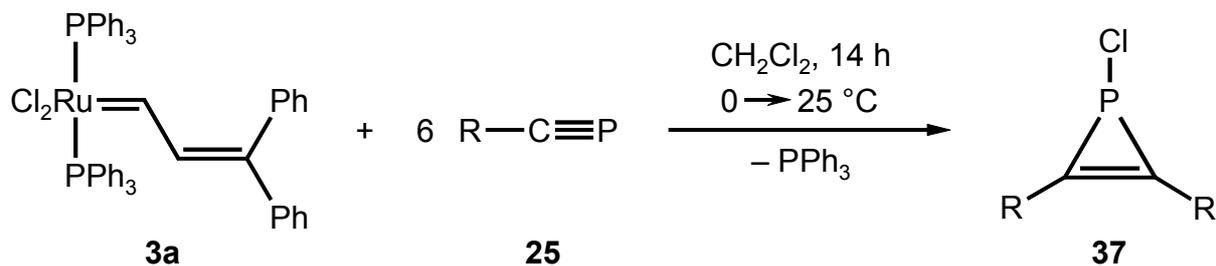
In den Protonenspektren registriert man die charakteristischen Signale der verschiedenen Substituenten im erwarteten Bereich. Das Auftreten der beiden Doppeldoublets für die beiden Fünfringprotonen H-4 und H-5 im Bereich von  $\delta = 6.64$  bis  $6.75$  mit einer durchschnittlichen  $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten von zirka 36 Hz und einer  $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von ungefähr 13 Hz sowie einer homonuclearen Kopplung von 7.4 Hz kann als klarer Hinweis für das Vorliegen eines 1,2,3-trisubstituierten Phosphorheterozyklus gewertet werden.

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **69b-d** stehen im Einklang mit der Struktur der 1*H*-Phosphole und stimmen darüber hinaus sehr gut mit denen von **69a** überein (siehe *Tabelle 5*). So findet man neben den charakteristischen Absorptionen der jeweiligen Substituenten die strukturbeweisenden Signale der vier Gerüstkohlenstoffatome, welche durch Kopplungen zum Phosphor fast ausnahmslos zu Doublets aufgespalten sind.

Die eindeutige Zuordnung der Signale gelingt durch die Analyse des DEPT-Spektrums sowie durch den Vergleich mit den Spektren strukturverwandter Verbindungen<sup>[77,99]</sup>, welche ähnlich kleine  $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungsbeträge zeigen.

### 3.2.1.2 Darstellung der 1-Chlor-1*H*-phosphirene **37**

Zu einem unerwarteten Ergebnis gelangt man, wenn man die im vorhergehenden Kapitel besprochene Reaktion bei modifizierten Reaktionsbedingungen durchführt. Gibt man nämlich zu einer Dichlormethan-Lösung des Rutheniumvinylcarben-Komplexes **3a** bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  einen Überschuß der Phosphaalkine **25a,b** zu, so detektiert man nach Auftauen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches neben dem Signal des Triphenylphosphans ( $\delta = -4.2$ ) einen Peak bei  $\delta \approx -65$ . Bei der gewählten Reaktionsführung entsteht also überraschenderweise kein 1*H*-Phosphol. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt mittels Kugelrohrdestillation. Da das Produkt nur sauber erhalten wird, wenn die Temperatur von  $125\text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschritten wird, ist dieser Reinigungsschritt sehr verlustreich, da die Siedepunkte der 1*H*-Phosphirene nur knapp unterhalb dieser Temperatur liegen. Man isoliert schließlich die symmetrischen 1-Chlor-1*H*-phosphirene **37a,b** als farblose bis schwach gelbe Öle in einer auf das eingesetzte Phosphaalkin bezogenen Ausbeute von unter zehn Prozent.



25, 37	a	b
R	<sup>t</sup> Bu	CMe <sub>2</sub> Et
Ausbeute	8 %	9 %

Die Verbindungen **37a,b** sind luft- und hydrolyseempfindlich, können jedoch unter Argon über einen längeren Zeitraum ohne erkennbare Zersetzung gelagert werden.

Das *tert*-Butyl-substituierte Phosphiren **37a** konnte *Wagner* aus der Arbeitsgruppe *Regitz* durch Thermolyse von 3-Chlordiazirinen in Gegenwart von *tert*-Butylphosphaalkin darstellen (vergleiche Kapitel 1.3.2) und charakterisieren (siehe *Tabelle 6*).<sup>[58]</sup> Deshalb sollen hier nur die analytischen Daten von **37b** diskutiert werden.

Das Massenspektrum von **37b** bestätigt mit dem Molekülionenpeak bei  $m/z = 232$ , der eine relative Intensität von 36 % besitzt, ebenso wie die korrekte Elementaranalyse die elementare Zusammensetzung des Moleküls.

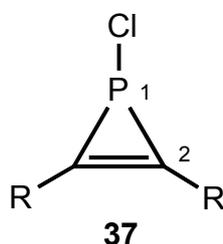
Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Phosphorheterozyklus **37b** gibt sich das  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratom bei einer für 1-Chlor-1*H*-phosphirenen typischen chemischen Verschiebung von  $\delta = -67.9$  zu erkennen.

In der Linienarmut des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums spiegelt sich die Symmetrie der Verbindung **37b** wider. So registriert man für die beiden *tert*-Pentyl-Substituenten nur einen Signalsatz mit insgesamt vier Peaks. Während die Methylprotonen der Ethylgruppen in Form eines Triplets bei  $\delta = 0.76$  mit einer Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz in Resonanz treten, wird das Signal bei  $\delta = 1.40$  für die diastereotopen Methylenprotonen durch eine weitere Kopplung zum Phosphoratom zum Multiplett aufgespalten. Für die an die quartären

Kohlenstoffatome gebundenen Methylgruppe registriert man aufgrund der Diastereotopie zwei Singulets bei  $\delta = 1.22$  und  $1.24$ .

In Analogie dazu lassen sich auch im protonenkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **37b** für die Kohlenstoffatome der gleichen Methylgruppen zwei Signale bei  $\delta = 27.3$  und  $27.4$  finden, wobei letzteres aufgrund einer heteronuclearen P/C-Kopplung zum Dublett ( $^3J_{\text{P,C}} = 2.3$  Hz) aufgespalten ist. Die primären Kohlenstoffe der Ethylgruppe treten bei höchstem Feld ( $\delta = 9.6$ ) in Form eines Singulets in Resonanz, während die Methylenkohlenstoffe bei  $\delta = 35.0$  erscheinen. Die quartären C-Atome geben sich als Dubletts bei  $\delta = 37.3$  ( $^2J_{\text{P,C}} = 4.7$  Hz) zu erkennen. Ebenfalls zu Dubletts aufgespalten ist das Signal der Ringkohlenstoffatome bei  $\delta = 145.7$ . Die große  $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstante von  $67.8$  Hz ist charakteristisch für die Substanzklasse der 1*H*-Phosphirene.<sup>[49a,b]</sup>

*Tabelle 6:* Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der 1*H*-Phosphirene **37b**, und **37a** ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz, Signalmultiplizitäten in ( )).



	<b>37b</b>		<b>37a</b>	
R	CMe <sub>2</sub> Et		<sup>t</sup> Bu	
Lösungsmittel	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		CDCl <sub>3</sub>	
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	$\delta$		$\delta$	
P-1	-67.9		-67.2	
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	$\delta$	$^1J_{\text{P,C}}$	$\delta$	$^1J_{\text{P,C}}$
C-2	145.7	67.8	145.6	67.6
Literatur	hier		[58b]	

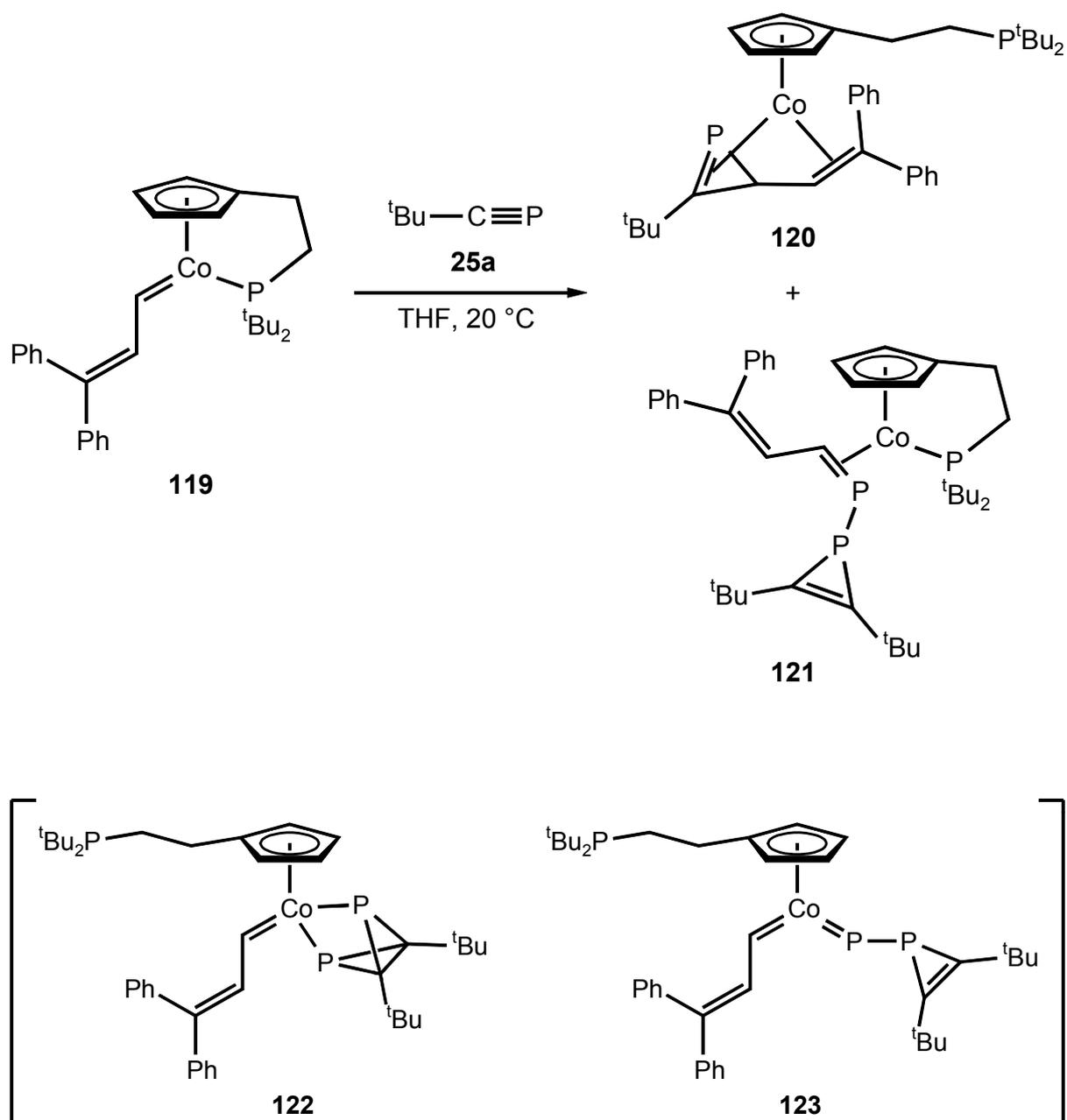
### 3.2.1.3 Mechanistische Überlegungen zur Phosphirenbildung

Die Phosphirene **37** entstehen rein formal gesehen durch eine Dimerisierung von zwei Äquivalenten des entsprechenden Phosphaalkins **25a,b** unter Abspaltung eines Phosphoratoms und "Zuwanderung" eines Chloratoms. Aus dieser Betrachtung ergeben sich einige Fragestellungen. Etwa nach dem "Schicksal" des verloren gegangenen Phosphoratoms. Da in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren neben den Signalen für Triphenylphosphan und der *1H*-Phosphirene **37a,b** keine weiteren Peaks auffindbar sind, kann diese Frage nicht eindeutig beantwortet werden. Es liegt aber die Vermutung nahe, daß sich während der Reaktion phosphorhaltige Polymere bilden

Die Erstellung eines plausiblen Reaktionsmechanismus wird auch dadurch erschwert, daß keine Zwischenstufen nachweisbar sind. Ein Ansatzpunkt könnte jedoch die in Kapitel 1.3.5 dargestellte, von *Polifka* für die Phospholsynthese aufgestellte mechanistische Betrachtung sein, da zumindest die ersten Schritte identisch sein könnten. Zwar ließe sich die Insertion eines weiteren Äquivalentes Phosphaacetylen in eine der postulierten Zwischenstufe erklären; jedoch ist dann die zwingend erforderliche nachfolgende Ausbildung des  $\text{PC}_2$ -Dreiringgerüsts nur schwerlich ableitbar.

Eine elegantere Formulierung läßt sich durch Vergleich mit einer kürzlich in der Literatur beschriebenen Reaktion finden. *Butenschön* et al. gelang es, durch Umsetzung des Cobaltvinylcarben-Komplexes **119** mit 2,2-Dimethylpropylidiphosphan (**25a**) die beiden Komplexe **120** und **121** zu synthetisieren (siehe unten).<sup>[100]</sup> Interessanterweise besitzt **121** ein zu **37a** analoges Phosphirenbaustein. Als Intermediate auf dem Weg zu Komplex **121** postulierte *Butenschön* die beiden Komplexe **122** und **123**, welche allerdings nicht nachgewiesen werden konnten.

Den gleichen oder zumindest einen ähnlichen Verlauf könnte auch die Reaktion des Rutheniumvinylcarben-Komplexes **3a** mit den Phosphaalkinen **25a,b** nehmen. Allerdings bleibt immer noch die Frage nach dem letzten Reaktionsschritt, welcher die Freisetzung bzw. Abspaltung des Chlorphosphirens **37a,b** beinhaltet, ungeklärt - zumal noch die wichtige Information fehlt, woher das "zugewanderte" Chloratom eigentlich stammt. Es kommen grundsätzlich zwei Halogenquellen in Frage, das Lösungsmittel (Dichlormethan) oder der *Grubbs*-Komplex **3a**, welcher über zwei Chloroliganden verfügt. Die Klärung dieses Details gelingt durch Variation dieser beiden Reaktionskomponenten und ist in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.



### 3.2.1.4 Variation der Reaktionsbedingungen

Die Reaktion des Rutheniumvinylcarben-Komplexes **3a** mit Phosphaalkinen **25** führt in Toluol bei 70 °C zu 1*H*-Phospholen **69**, während durch Variation von Lösungsmittel (→ Dichlormethan) und der Reaktionstemperatur (→ 0 °C) aus den gleichen Edukten 1-Chlor-1*H*-phosphirene **37** erhalten werden können.

Unter Berücksichtigung dieser Resultate und zwecks Klärung der verbliebenen mechanistischen Fragestellungen erscheint es sinnvoll, den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf das Produktbild systematisch zu erforschen. Dabei werden die Parameter Reaktionsdauer, Stöchiometrie der Edukte, Temperatur und Lösungsmittel verändert.

Es zeigt sich dabei, daß sich durch Variation der Reaktionsdauer keine entscheidenden Änderungen ergeben.

Im Gegensatz dazu spielt die eingesetzte Stöchiometrie eine wichtige Rolle. Setzt man die Edukte im äquimolarem Verhältnis miteinander um, so findet man - unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittel - im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur die Signale von Triphenylphosphan und jene des Komplexes **3a**. Man kann aber weder die Phosphole **69** noch die Phosphirene **37** nachweisen. Ebenso ist der Peak von dem Edukt Phosphaalkin **25** nicht (mehr) auffindbar. Dieser Befund deutet darauf hin, daß ein Großteil des eingesetzten Phosphaalkins in einer unselektiven Reaktion oder Polymerisation verloren geht, was auch die schlechten bis mäßigen Ausbeuten bei den voranstehenden Reaktionen erklären könnte. Es bleibt noch zu erwähnen, daß bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:10 (**3a** : **25**) durch  $^{31}\text{P}$ -Reaktionskontrolle die Signale von Triphenylphosphan, überschüssigem Phosphaalkin **25** sowie des jeweiligen Produktes **69** oder **37** gefunden werden können. Der Peak des zweiten Eduktes **3a** ist dagegen verschwunden. Aus diesen Untersuchungen läßt sich eine optimale Stöchiometrie von 1:4 bis 1:8 (**3a** / **25**) ableiten.

Einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf nimmt das verwendete Lösungsmittel, wie auch aus *Tabelle 7* ersehen werden kann. Mit Toluol, Aceton, Tetrahydrofuran (THF) und 1,2-Dimethoxyethan (DME) wird immer die Synthese des Phosphols **69** beobachtet. Erfolglos verläuft die Reaktion in *n*-Pentan und Dimethylformamid (DMF). In *n*-Pentan ist der Rutheniumkomplex **3a** nicht löslich, während sich **3a** in DMF offensichtlich schnell zersetzt. Wie *Polifka* zeigen konnte, reagiert der *Grubbs*-Komplex **3a** auch mit Nitrilen, und zwar unter Verdrängung des Vinylcarbenfragmentes.<sup>[77]</sup>

Bei allen anderen Lösungsmitteln zeigt sich eine zusätzliche Abhängigkeit des Produktbildes von der Reaktionstemperatur (*Tabelle 7*). So läßt sich in Dibrommethan nur bei relativ hohen Temperaturen das Phosphol **69** darstellen. Ambivalent verhält sich die Reaktion bei Verwendung von chlorierten Lösungsmitteln wie Chloroform oder Dichlormethan. Bei 0 °C läßt sich nur das 1-Chlor-1*H*-phosphiren **37** isolieren. Dagegen entsteht bei 60 bis 70 °C (Druckschlenkrohr!) in Dichlormethan teilweise und in Chloroform ausschließlich das 1*H*-Phosphol **69**.

Tabelle 7: Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von **3a** mit **25**

Produkt	Phosphol <b>69</b>		Phosphiren <b>37</b>	
	0 → 25 °C	60 - 70 °C <sup>a)</sup>	0 → 25 °C	60 - 70 °C <sup>a)</sup>
Aceton, DME, THF, Toluol	+ <sup>b)</sup>	+	- <sup>c)</sup>	-
<i>n</i> -Pentan, DMF	-	-	-	-
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-	+	-	-
CHCl <sub>3</sub>	-	+	+	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	+	+	+

<sup>a)</sup> alle Reaktionen wurden im Druckschlenkrohr durchgeführt

<sup>b)</sup> nachweisbar

<sup>c)</sup> nicht nachweisbar

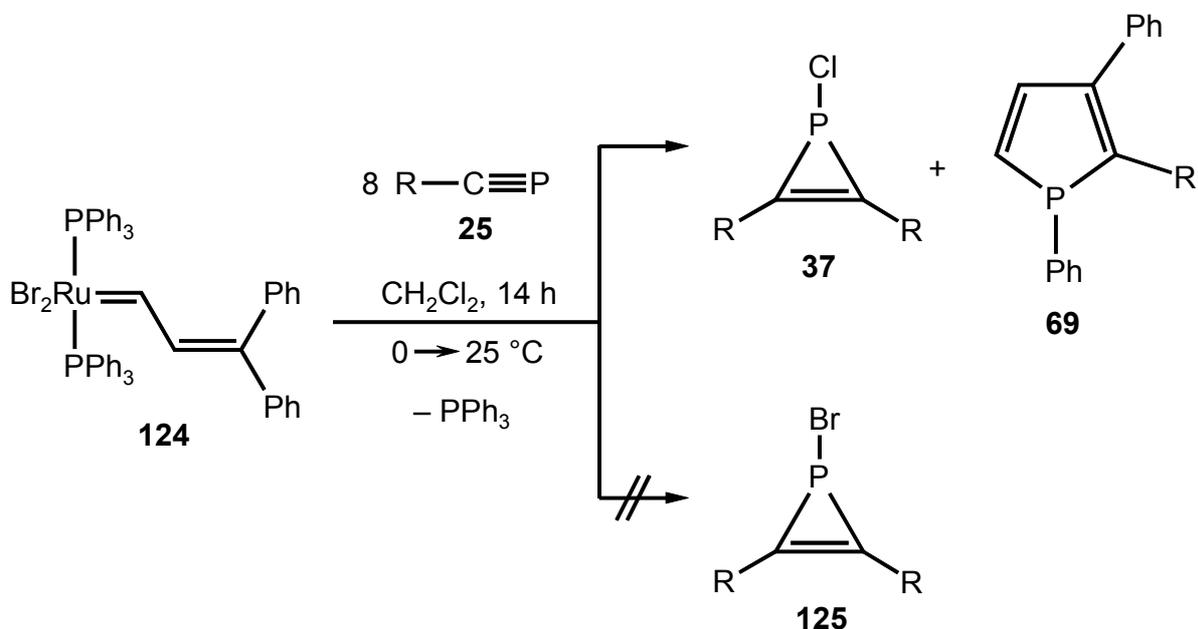
Abschließend soll noch die Wahl der Reaktionstemperatur (0 °C bzw. 70 °C) erläutert werden. Es kann einerseits festgestellt werden, daß es für das Produktbild unerheblich ist, ob die Reaktion durch Auftauen von -78 °C oder von 0 °C auf 25 °C erfolgt. Andererseits ist der Temperatur nach oben eine Grenze gesetzt. Wie ein orientierender Versuch ergab, zersetzt sich nämlich der Rutheniumvinylcarben-Komplex **3a** bei einer Temperatur von etwa 100 °C in Toluol. Natürlich sind auch die niedrigen Siedepunkte einiger der eingesetzten Lösungsmittel hinderlich. Allerdings läßt sich das Problem zumindest teilweise umgehen, indem man die Reaktionen im Druckschlenkrohr unter 4 bar Argonüberdruck durchführt.

### 3.2.2 Reaktion von Dibromo-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium (**124**) mit den Phosphaalkinen **25**

Die Versuche zur Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion des *Grubbs*-Komplexes **3a** mit Phosphaalkinen **25** (Kapitel 3.2.1.4) ergeben, daß die 1-Chlor-1*H*-phosphirene **37** nur bei Verwendung chlorhaltiger Lösungsmittel entstehen. Doch damit ist die Frage, woher das

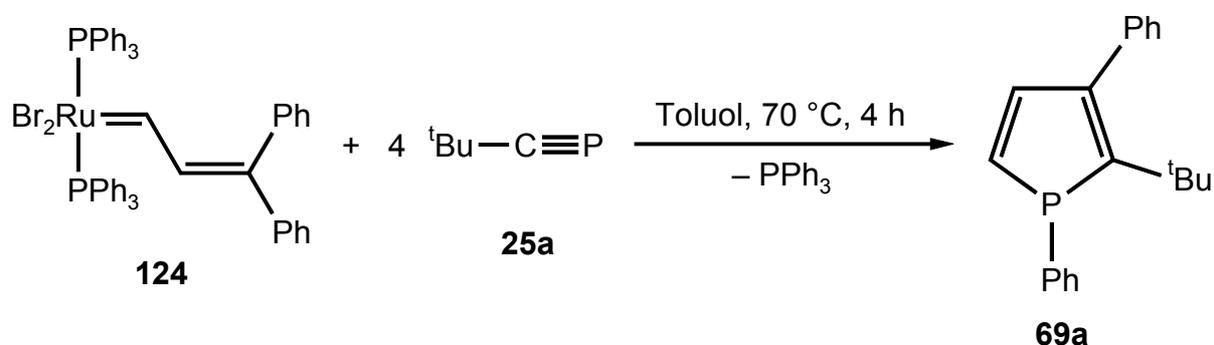
Halogenatom in **37** stammt noch nicht endgültig beantwortet, zumal ein Schlüsselversuch des vorangegangenen Abschnitts nicht den erhofften Beweis erbrachte. Bei der Umsetzung des Dichlororuthenium-Komplexes **3a** in Dibrommethan kann nämlich weder ein Chlorphosphiren **37** noch das entsprechende Bromderivat **125** nachgewiesen werden. Deshalb wird nun anstelle des Lösungsmittels der Halogenligand am Rutheniumvinylcarben-Komplex variiert.

Wird der Dibromoruthenium-Komplex **124** mit einem Überschuß an Phosphaalkin **25a** oder **25b** bei 0 °C in Dichlormethan versetzt, so erhält man nach Auftauen auf 25 °C laut <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle ein Gemisch aus Triphenylphosphan, dem Phosphol **69a,b** und einem Nebenprodukt. Die Reinigung und Isolation des Nebenproduktes gelingt durch Kugelrohrdestillation. Durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit den zuvor auf andere Weise dargestellten Phosphirenen **37a,b** läßt sich eindeutig feststellen, daß es sich dabei um die chlosubstituierten 1*H*-Phosphirene **37a,b** handelt. Dagegen kann man die analogen Bromverbindungen **125** weder nachweisen noch isolieren. Damit kann die Herkunft des Halogenatoms in den 1-Chlor-1*H*-phosphirenen **37a,b** bewiesen werden: Es stammt aus dem Lösungsmittel!



<b>25, 37, 69</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
R	<sup>t</sup> Bu	CMe <sub>2</sub> Et

Durch erneute Variation der Reaktionsbedingungen ( $\rightarrow$  Toluol, 70 °C) kann man die Selektivität der Reaktion verbessern. Konkret heißt das, daß bei der Umsetzung von **124** mit *tert*-Butylphosphaalkin **25a** nur noch zwei definierte phosphorhaltige Verbindungen entstehen, und zwar Triphenylphosphan und das 1*H*-Phosphol **69a**. Letzteres kann durch säulenchromatographische Aufarbeitung über Aluminiumoxid als Reinstoff erhalten werden. Die isolierte Ausbeute an **69a** liegt bei 21 % und ist damit deutlich niedriger als bei der Synthese aus dem analogen Dichlororuthenium-Komplex **3a**, bei der eine Ausbeute von 39 % erzielt werden kann (vergleiche Kapitel 3.2.1.1).



### 3.2.3 Reaktion von Dichloro(3-phenyl-but-2-enyliden)bis(triphenylphosphan)ruthenium (**126**) mit *tert*-Butylphosphaalkin (**25a**)

Nachdem durch Variation der Phosphaalkine **25**, der Reaktionsparameter und der Halogenliganden am Rutheniumkomplex interessante Ergebnisse erzielt werden konnten, soll nun geprüft werden, inwieweit durch Modifizierungen am Vinylcarben-Fragment des *Grubbs*-Komplexes **3a** neue Produkte oder mechanistische Aussagen erhalten werden können.

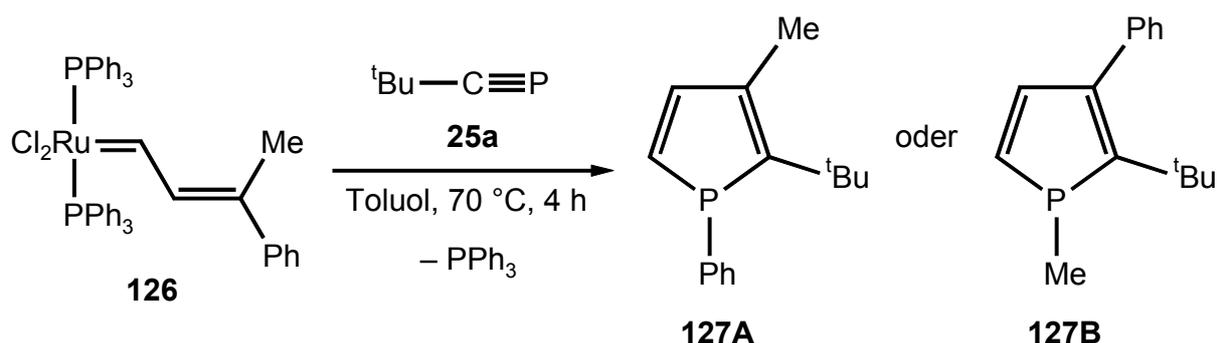


*E*-Konfiguration an der C/C-Doppelbindung handeln. Müller aus dem Arbeitskreis Binger synthetisierte einen zu **126** strukturverwandten Titanvinylcarben-Komplex durch eine vergleichbare Ringöffnungsreaktion.<sup>[76]</sup> Hier entstand das *Z*-Isomere als Nebenprodukt, lagerte sich aber in Lösung innerhalb von zwölf Stunden vollständig in die isomere *E*-Verbindung um.

Die spektroskopischen Daten wurden bereits von Polifka in seiner Dissertation erörtert.<sup>[77]</sup> Hier wird nun das dort fehlende  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nachgeliefert und diskutiert. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experiment zeigt einen einfachen Signalsatz, was das Vorliegen nur eines Isomeren bestätigt. Die Resonanz bei  $\delta = 18.4$  kann eindeutig dem C-Atom der Methylgruppe zugewiesen werden. Strukturbeweisend ist insbesondere das Triplet des  $\beta$ -Kohlenstoffes bei  $\delta = 150.0$ , welches eine  $^3J_{\text{P,C}}$ -Kopplung von 11.3 Hz aufweist. Damit findet man erwartungsgemäß kaum einen Unterschied zu den entsprechenden Daten des "Grubbs-Komplexes" **3a** ( $\delta = 149.9$  (t,  $^3J_{\text{P,C}} = 10.4$  Hz)).<sup>[5]</sup> Die Resonanz des Carbenkohlenstoffes C- $\alpha$  zeigt mit  $\delta = 286.2$  die typische Tieffeldlage. Da das Signal nur schlecht aufgelöst ist, kann nicht eindeutig festgelegt werden, ob es als Singulett vorliegt oder aufgrund einer heteronuclearen Kopplung zu den beiden Phosphoratomen zum Triplet aufgespalten wird. Das Singulett bei  $\delta = 142.9$  läßt sich dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylringes des Vinylcarbenfragments zuweisen. Alle anderen Signale liegen im typischen Bereich von  $\delta = 126.1$  bis 135.0.

### 3.2.3.2 Darstellung des 1*H*-Phosphols **127**

In Analogie zur Synthese der Phosphole **69a-d** (siehe Kapitel 3.2.1.1) wird der Rutheniumvinylcarben-Komplex **126** mit einem Überschuß an 2,2-Dimethylpropylidiphosphan (**25a**) versetzt und in Toluol vier Stunden lang auf 70 °C erhitzt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrolle deutet auf einen recht unselektiven Verlauf der Reaktion hin, wobei als Hauptprodukt Triphenylphosphan gefunden wird. Dieses läßt sich mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid vollständig abtrennen. Die Aufarbeitung erbringt das 1*H*-Phosphols **127** in Form eines gelben Öls mit einer Ausbeute von 10 %.



Die genaue Struktur von **127** ist unbekannt. Prinzipiell ist es möglich, zwei Strukturvorschläge für **127** zu formulieren: **127A** und **127B**. Anhand der analytischen Daten kann ausgeschlossen werden, daß beide Regioisomeren nebeneinander vorliegen.

Für den Fall, daß der von *Polifka* postulierte Mechanismus für die Phospholsynthese (siehe Kapitel 1.3.5) richtig ist, müßte eigentlich die P-phenylsubstituierte Verbindung **127A** entstehen, denn als letzten Schritt diskutiert *Polifka* den zweifachen 1,5-Shift einer Phenylgruppe zum Phosphoratom. Da man den analogen Shift einer Methylgruppe aufgrund deren niedriger Wanderungstendenz nicht erwarten kann, sollte also die Bildung des 1-Methylphosphols **127B** ausgeschlossen sein. Trotzdem gibt es einige Indizien für die Richtigkeit des Strukturvorschlages **127B**, die sich aus der folgenden Diskussion der spektroskopischen Daten ergeben.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak  $m/z = 322$  mit einer Intensität von 13 % an.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei  $\delta = 14.4$  detektiert.

Wichtige Hinweise auf die Struktur von **127** ergeben sich aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Dieses enthält neben dem charakteristischen Dublett ( $^4J_{\text{P,H}} = 0.9$  Hz) der *tert*-Butylprotonen bei  $\delta = 1.34$  das Signal der Methylwasserstoffatome bei  $\delta = 2.16$ . Letzteres ist durch eine Kopplung zum Phosphor von 2.7 Hz ebenfalls zum Dublett aufgespalten. Besonders charakteristisch sind die beiden Doppeldoublets der olefinischen Fünfringprotonen bei  $\delta = 6.65$  und 6.71. Eine eindeutige Zuordnung ist aufgrund der unterschiedlichen heteronuclearen Kopplungsbeiträge möglich. Das Signal bei  $\delta = 6.71$  mit einer  $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplung von 43.1 Hz läßt sich dem Proton in unmittelbarer Nachbarschaft zum Phosphor

zuweisen, während die zweite Resonanz mit der kleineren  $^3J_{\text{P,H}}$  - Kopplungskonstante von 18.9 Hz von dem weiter entfernten Wasserstoff hervorgerufen wird.

In den Arbeitsgruppen von *Mathey* und *Quin* konnten mehrere 1-Phenyl- und 1-Methyl-1*H*-phosphole dargestellt und charakterisiert werden.<sup>[102]</sup> Einige Beispiele sind in den *Tabellen 8* und *9* (siehe unten) aufgeführt.

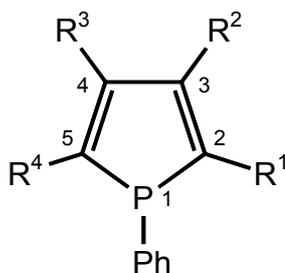
Die spektroskopischen Daten der P-phenylsubstituierten Vertreter **128** bis **130** (siehe *Tabelle 8*) können folgendermaßen zusammengefaßt werden: In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren findet man die Dubletts für die Protonen der Methylgruppe am C-3-Kohlenstoffatom im Bereich von  $\delta = 1.93$  bis  $2.09$ , wobei die  $^4J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten zwischen  $3.0$  und  $3.6$  Hz liegen. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren liefern Werte von  $\delta = -2.5$  bis  $12.7$ . Für die ebenfalls zu dieser Substanzklasse gehörenden 1*H*-Phosphole **69** (siehe Kapitel 3.2.1.1) liegt der entsprechende Bereich bei  $\delta = 12.8$  bis  $16.3$ .

Die P-methylsubstituierten Verbindungen **131** bis **135** zeichnen sich durch folgende Daten aus:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -19.5$  bis  $-6.9$ ;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.17$  bis  $1.45$  für die Methylprotonen. Wenn überhaupt, dann treten nur sehr kleine heteronucleare Kopplungen auf ( $^2J_{\text{P,H}} = 0$  bis  $1.6$  Hz).

Vergleicht man nun mit den NMR-spektroskopischen Daten von **127**, so fällt auf, daß ein größere Übereinstimmung mit den 1-Phenylphospholen **128** bis **130** festgestellt werden kann. Das würde folglich für den Strukturvorschlag **127A** sprechen. Jedoch sollte dies nicht als Beweis gewertet werden, da die Unterschiede zwischen **128** bis **130** einerseits und **131** bis **135** andererseits nicht signifikant genug sind. Im übrigen spricht das IR-Spektrum nicht für den Strukturvorschlag **127A** und unterstützt damit indirekt Vorschlag **127B**. Man findet nämlich nicht die typische starke Absorptionsbande für die P/Ph-Streckschwingung bei  $1440\text{ cm}^{-1}$ <sup>[87]</sup>. Diese ist charakteristisch für P-phenylsubstituierte Phosphorverbindungen und liegt z. B. für das 1*H*-Phosphol **69b** bei  $1434\text{ cm}^{-1}$ .

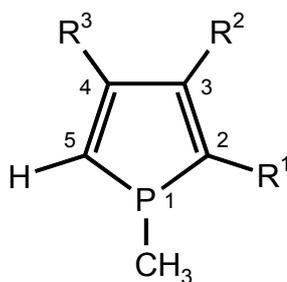
Abschließend sollte nicht unerwähnt bleiben, daß die Umsetzung des Rutheniumcarben-Komplexes **126** mit Phosphaalkinen **25** bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel wenig erfolgreich verläuft. Unabhängig von der gewählten Temperatur läßt sich in keinem Fall ein Phosphol oder ein Phosphiren nachweisen oder isolieren.

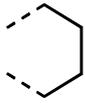
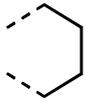
*Tabelle 8:* Gegenüberstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der 1-Phenylphosphole **127A** und **128** bis **130** ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz, Signalmultiplizitäten in ( )).



	<b>127A</b>	<b>128</b>	<b>129</b>	<b>130</b>
$R^1$	<sup>t</sup> Bu	H	H	CH <sub>3</sub>
$R^2$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$R^3$	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$R^4$	H	H	H	CH <sub>3</sub>
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$
P-1	14.4 (s)	9.5 (s)	-2.5 (s)	12.7 (s)
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$
C-3-CH <sub>3</sub>	2.16 (d)	2.0 (d)	2.09 (d)	1.93 (d)
<sup>4</sup> J <sub>P,H</sub>	2.7	3.3	3.0	3.6
Lösungsmittel	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>
Literatur	hier	[102b]	[102e]	[102e]

*Tabelle 9:* Gegenüberstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der 1-Methylphosphole **127B** und **131** bis **135** ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz, Signalmultiplizitäten in ( )).



	<b>127B</b>	<b>131</b>	<b>132</b>	<b>133</b>	<b>134</b>	<b>135</b>
$R^1$	<sup>t</sup> Bu	H	CH <sub>3</sub>	H	H	
$R^2$	Ph	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
$R^3$	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b>	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$
P-1	14.4 (s)	-8.7 (s)	-7.3 (s)	-6.9 (s)	-19.5 (s)	-7.6 (s)
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b>	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$
P-CH <sub>3</sub>	2.16 (d)	1.38 (s)	1.36 (d)	1.45 (d)	1.17 (d)	1.30 (s)
$^2J_{\text{P,H}}$	2.7	-	1.5	1.3	1.6	-
C-3-CH <sub>3</sub>	-	-	-	2.31 (d)	2.02 (d)	-
$^4J_{\text{P,H}}$	-	-	-	3.3	2.9	-
Lösungsmittel	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	ohne	ohne	ohne	CDCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>
Literatur	hier	[102a]	[102c]	[102c]	[102b]	[102d]

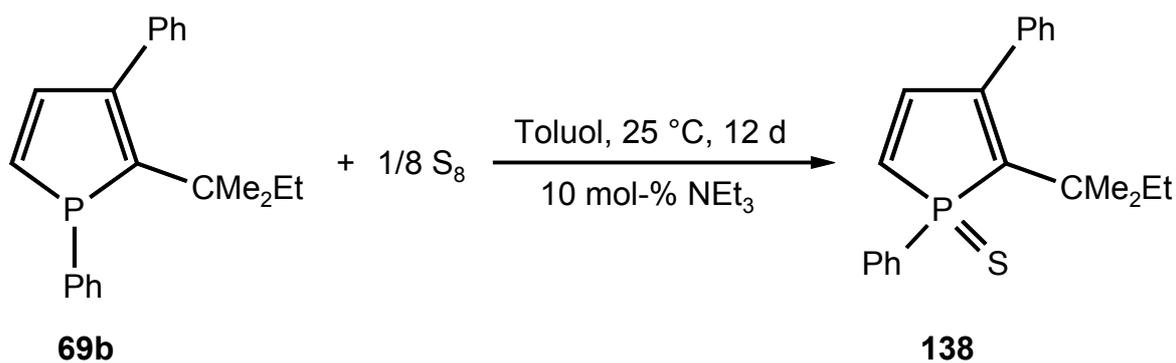


### 3.2.5 Umsetzung des 1*H*-Phosphols **69b** mit Schwefel

Phosphor kann formal fünf Bindungen unter Einbeziehung der *d*-Orbitale ausbilden. Eine etablierte Methode, den  $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor in seine stabilste Oxidationsstufe zu bringen, stellt die Reaktion mit den Elementen der 16. Gruppe dar.

Der Versuch, das 1*H*-Phosphol **69b** durch Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)peroxid selektiv zu oxidieren, scheitert jedoch. Man erhält als Hauptprodukt einen braunen Feststoff, für den man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum keine, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dagegen viele breite Signale findet. Dies deutet auf die Entstehung eines Polymergemisches hin.

Prinzipiell erfolgversprechender ist es, Phospholsulfide herzustellen, da diese - anders als die entsprechenden Sauerstoffderivate - oftmals inert gegen eine Folgereaktion sind. Zu diesem Zweck wird das Phosphol **69b** mit einem Überschuß an Schwefel sowie einer geringen Menge an Triethylamin versetzt. Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrolle kann man verfolgen, wie das Edukt ( $\delta = 16.3$ ) allmählich verschwindet und im Gegenzug ein Signal bei tieferem Feld ( $\delta = 59.3$ ) anwächst. Nach zwölf Tagen ist die Reaktion beendet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel erbringt das Phospholsulfid **138** als gelbes Öl in einer sehr guten Ausbeute von 93 %.

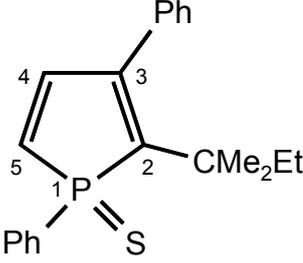
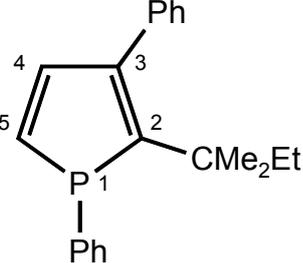


Das CI-Massenspektrum (120 eV) liefert den Peak des protonierten Molekülions bei  $m/z = 339$  als Basispeak.

Bereits im IR-Spektrum wird die Sulfurierung des Phosphors durch das Auftreten der charakteristischen P/S-Bande bei  $1261 \text{ cm}^{-1}$  bestätigt.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert man erwartungsgemäß ein Singulett bei  $\delta = 59.3$  im für Phospholsulfide typischen Bereich.<sup>[103]</sup>

*Tabelle 10:* Gegenüberstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der Heterocyclen **69b** und **138** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  <sup>1)</sup> bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$  <sup>2)</sup>,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz, Signalmultiplizitäten in ( ).

	 <b>138</b>		 <b>69b</b>	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\delta^{2)}$		$\delta^{2)}$	
P-1	59.3 (s)		16.3 (s)	
$^1\text{H}$ -NMR	$\delta^{1)}$	$J$	$\delta^{1)}$	$J$
H-4	6.81 (dd)	$J_{\text{P,H}} = 42.3$ $J_{\text{H,H}} = 8.0$	6.71 (dd)	$J_{\text{P,H}} = 13.5$ $J_{\text{H,H}} = 7.4$
H-5	6.68 (dd)	$J_{\text{P,H}} = 32.3$ $J_{\text{H,H}} = 8.0$	6.64 (dd)	$J_{\text{P,H}} = 36.4$ $J_{\text{H,H}} = 7.4$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\delta^{1)}$	$J$	$\delta^{2)}$	$J$
C-2	146.2 (d)	$J_{\text{P,C}} = 68.2$	155.8 (d)	$J_{\text{P,C}} = 11.1$
C-3	148.4 (d)	$J_{\text{P,C}} = 29.1$	146.3 (d)	$J_{\text{P,C}} = 13.1$
C-4	146.6 (d)	$J_{\text{P,C}} = 15.3$	142.9 (d)	$J_{\text{P,C}} = 6.9$
C-5	129.0 (d)	$J_{\text{P,C}} = 78.2$	132.5 (d)	$J_{\text{P,C}} = 1.4$
<i>ipso</i> -C von P-Ph	128.2 (d)	$J_{\text{P,C}} = 71.5$	131.4 (d)	$J_{\text{P,C}} = 10.3$

Für die Protonen der beiden Methylgruppen am quartären C-Atom des *tert*-Pentylsubstituenten beobachtet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei unterschiedliche Resonanzsignale bei  $\delta = 1.04$  und  $\delta = 1.29$ . Verantwortlich hierfür ist die Diastereotopie dieser Substituenten. Aus diesem Grund treten auch für die beiden Methylenwasserstoffatome zwei Resonanzen auf. Für die beiden olefinischen H-Atome H-4 und H-5 findet man zwei Doppeldoublets, wobei die  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung 8.0 Hz beträgt (siehe *Tabelle 10*) Die  $^2J_{\text{P,H}}$ -Aufspaltung von H-5 gleicht mit 32.3 Hz in etwa dem Edukt. Dagegen registriert man einen deutlichen Unterschied für das Signal des Wasserstoffatoms H-4. Zwar ist die Signallage mit  $\delta = 6.81$  nahezu unverändert, jedoch erfährt die Kopplung zum Phosphor eine Vergrößerung auf 42.3 Hz, was sich durch den Übergang des dreifach auf den vierfach koordinierten Phosphor erklären läßt.<sup>[104]</sup>

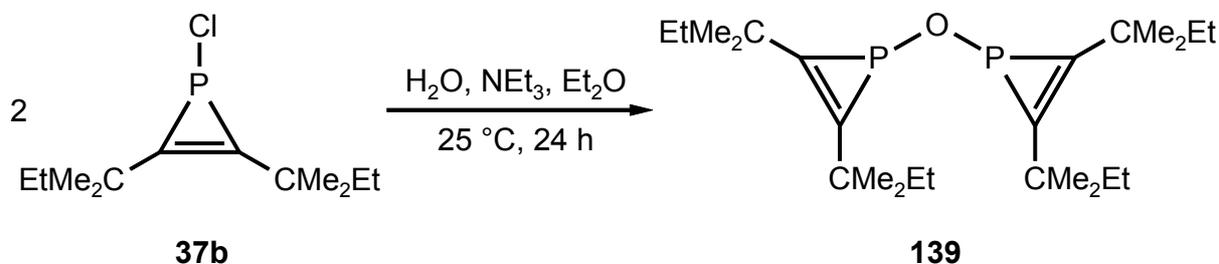
Auch das protonenentkoppelte  $^{13}\text{C}$ -Experiment untermauert die Diastereotopie der beiden Methylgruppen des *tert*-Pentylsubstituenten durch das Auftreten von zwei Doublets bei  $\delta = 28.5$  ( $^3J_{\text{P,C}} = 5.4$  Hz) und  $\delta = 30.4$  ( $^3J_{\text{P,C}} = 3.8$  Hz). Strukturbeweisend sind insbesondere die Resonanzen der Fünfringkohlenstoffe. Eine eindeutige Zuordnung gelingt durch den Vergleich mit literaturbekannten Phosphorsulfiden<sup>[105]</sup> sowie unter Zuhilfenahme des DEPT-Spektrums. Bei tiefstem Feld treten die beiden Kohlenstoffatome C-3 ( $\delta = 148.4$ ) und C-4 ( $\delta = 146.6$ ) als Doublets mit charakteristischen  $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplungsbeiträgen von 29.1 und 15.3 Hz in Resonanz. Die beiden Kohlenstoffe in unmittelbarer Nachbarschaft zum Phosphor geben sich bei  $\delta = 146.2$  (C-2) und 129.0 (C-5) zu erkennen. Auffällig sind die im Vergleich zum Edukt **69b** drastisch vergrößerten Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{P,C}} = 68.2$  Hz und 78.2 Hz (vergleiche *Tabelle 10*). Eine ähnlich große Kopplung von 71.5 Hz findet man auch für das zum Doublet aufgespaltene Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms der P-gebundenen Phenylgruppe.

### 3.2.6 Hydrolyse des Phosphirens 37b

1-Chlor-1*H*-phosphirene zeichnen sich durch eine ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit aus.<sup>[58b,106]</sup> Wie *Wagner* aus dem Arbeitskreis *Regitz* zeigen konnte, führt die Hydrolyse unter Ringöffnung zu Vinylphosphonigsäuren.<sup>[58b]</sup> In Gegenwart von Triethylamin werden dagegen ausschließlich Bisphosphirenylether gebildet. Diese Beobachtung wird mit der

Vermutung in Einklang gebracht, daß die Ringspaltung durch die bei der Hydrolyse freiwerdende HCl eingeleitet wird.<sup>[106]</sup> Einen ähnlichen Zugangsweg zu dem Bisphosphirenylether **140** (siehe *Tabelle 11*) fand zuvor schon *Mathey* durch Dekomplexierung eines 1-Chlorphosphiren-Wolframkomplexes in Gegenwart von Wasser.<sup>[107]</sup>

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von *Wagner* versetzt man eine Lösung des 1*H*-Phosphirens **37b** in nicht absolutiertem Diethylether mit Triethylamin und läßt 24 Stunden bei 25 °C rühren. Nach Säulenchromatographie über Aluminiumoxid isoliert man den Bisphosphirenylether **139** als blaßgelben, öligen Feststoff in einer Ausbeute von 68 %.

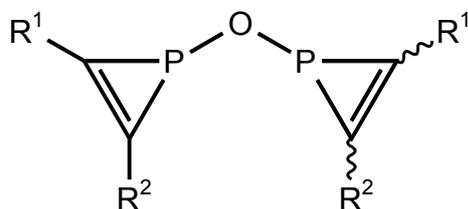


Im EI-Massenspektrum (70 eV) der Verbindung **139** detektiert man den Molekülionenpeak bei  $m/z = 410$  mit einer relativen Intensität von 1 %. Das gefundene Fragmentierungsmuster zeigt eine gute Übereinstimmung zu dem des Bisphosphirenylethers **140**.<sup>[107]</sup>

Wie *Tabelle 11* zeigt (siehe unten), steht die im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefundene Resonanz von  $\delta = -88.0$  in Einklang mit anderen Vertreter dieser Verbindungsklasse.

Das Protonenspektrum liefert erwartungsgemäß nur die Signale der Wasserstoffatome der *tert*-Pentylsubstituenten im charakteristischen Hochfeldbereich von  $\delta = 0.92$  bis 1.68.

Tabelle 11: Gegenüberstellung der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Bisphosphirenylether **139** bis **142** ( $\delta$  in ppm)



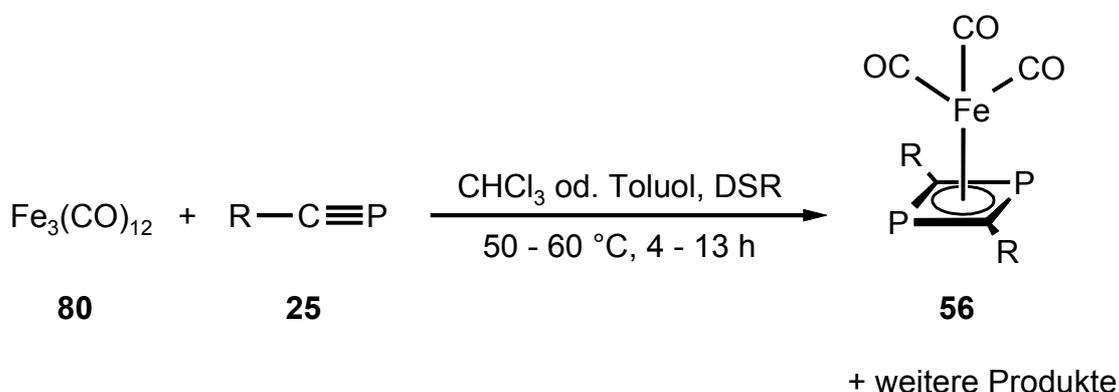
	<b>139</b>	<b>140</b>	<b>141</b>	<b>142</b>
R <sup>1</sup>	CMe <sub>2</sub> Et	Ph	<sup>t</sup> Bu	Ph
R <sup>2</sup>	CMe <sub>2</sub> Et	Ph	<sup>t</sup> Bu	<sup>t</sup> Bu
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$
	-88.0	-94.0	-90.1	-89.1, -89.3
Lösungsmittel	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	keine Angabe	CDCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>
Literatur	hier	[107]	[106]	[106]

### 3.3 Umsetzung von Carbonylkomplexen der 8. Gruppe mit Phosphaalkinen

#### 3.3.1 Umsetzung von Dodecacarbonyltri Eisen (80) mit den Phosphaalkinen 25a,b

Wie bereits erwähnt (Kapitel 1.3.4 und 2.3) führt die Thermolyse von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ <sup>[70b]</sup> bzw. die Bestrahlung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>[70f]</sup> in Gegenwart von *tert*-Butylphosphaacetylen (**25a**) zu dem Eisen-Diphosphet-Komplex **56a**, während bei der Umsetzung von **25a** mit Dodecacarbonyltriruthenium (**76**) und -osmium (**77**) Dreikernkomplexe gebildet werden.

Setzt man nun Dodecacarbonyltri Eisen (**80**) mit einem Überschuß der Phosphaalkine **25a,b** um, so läßt sich mittels IR- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle das Verschwinden der Edukte beobachten. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel liefert mehrere Fraktionen. Aus der ersten isoliert man den jeweiligen Eisen-Diphosphet-Komplex **56a** bzw. **56b** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 16 % bzw. 13 %.



<b>25, 56</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
R	<sup>t</sup> Bu	CMe <sub>2</sub> Et
Ausbeute	16 %	13 %
Reaktionsbedingungen	CHCl <sub>3</sub> , 60 °C, 13 h	Toluol, 50 °C, 4 h
Molverhältnis <b>80 / 25</b>	1 : 6	1 : 12

Durch Abkühlen der Öle auf 0 °C können die entsprechenden gelben Kristalle gewonnen werden, die sich durch hervorragende Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln auszeichnen. Die übrigen Säulenfraktionen enthalten weitere Verbindungen, deren Konstitutionen bislang nicht ermittelt werden konnten. Die Reaktionen wurden bei verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt, was auf die Bildung des jeweiligen Diphosphet-Komplexes **56a,b** keinen nennenswerten Einfluß hat. Dagegen läßt sich durch Variation der Reaktionsparameter das Produktbild der Nebenprodukte verändern. So isoliert man bei der Synthese von **56a** (Reaktionsbedingungen: Chloroform, 60 °C, 13 h; Stöchiometrie **80** / **25a** = 1:6) in der dritten Säulenfraktion eine rote Verbindung, die sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch zwei Dubletts bei  $\delta = 185.3$  und  $78.6$  mit einer Kopplungskonstanten von  $J_{\text{P,P}} = 43.0$  Hz zu erkennen gibt. Dagegen liefert die vierstündige Reaktion von **80** mit zwölf Äquivalenten **25b** bei 50 °C in Toluol in der dritten Säulenfraktion ein rotes Nebenprodukt mit anderen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta = 226.6$  (d),  $90.9$  (d);  $J_{\text{P,P}} = 49.0$  Hz). Wie durch orientierende Versuche gezeigt werden kann, wird der Unterschied bei den Nebenprodukten nicht durch den Wechsel des eingesetzten Phosphaalkins verursacht.

Da die spektroskopischen Daten des *tert*-Butyl-substituierten Vertreters **56a** bereits von *Binger* et al. diskutiert wurden,<sup>[70b]</sup> werden hier nur die wichtigsten Daten des Diphosphet-Komplexes **56b** erläutert.

Schon die elementaranalytischen und massenspektrometrischen Untersuchungen belegen die Zusammensetzung von **56b**. So detektiert man im EI-Massenspektrum dieser Verbindung den Molekülionenpeak bei  $m/z = 368$  mit einer relativen Intensität von 12 %. Auch kann das für Übergangsmetallcarbonylkomplexe typische Fragmentierungsmuster nachgewiesen werden. Auf diese Weise kann die Anwesenheit von drei Carbonylliganden dokumentiert werden.

Im IR-Spektrum werden als charakteristische Absorptionsbanden die Valenzschwingungen der terminal koordinierten Carbonylbanden in einem Bereich von 1980 bis  $2076\text{ cm}^{-1}$  detektiert.

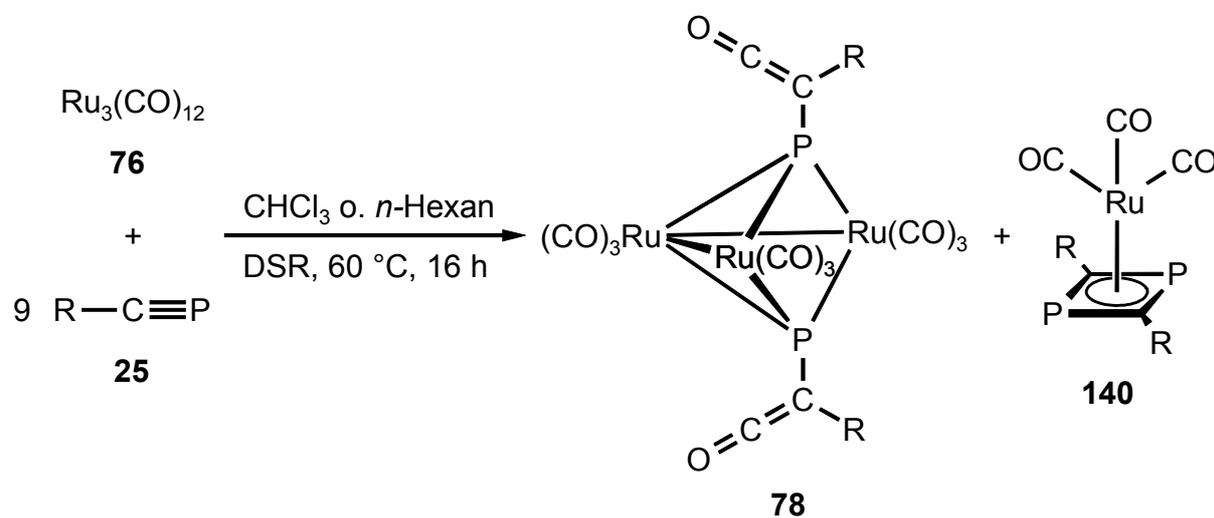
Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint ein Signal für die magnetisch äquivalenten Phosphorkerne mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 60.6$ , welches in dem für  $\eta^4$ -1,3-Diphosphet-Komplexe typischen Bereich liegt.

Durch das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird die Äquivalenz der beiden *tert*-Pentylsubstituenten angezeigt.

Von hohem diagnostischem Wert ist das Signal bei  $\delta = 112.4$  für die Ringkohlenstoffatome im protonenkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit einer charakteristischem Triplett-Aufspaltung von  $^1J_{\text{P,C}} = 57.1$  Hz. Bei tiefstem Feld ( $\delta = 214.5$ ) treten die Carbonylkohlenstoffatome als Singulett in Resonanz.

### 3.3.2 Umsetzung von Dodecacarbonyltriruthenium (76) mit den Phosphaalkinen 25a,b

Bringt man Dodecacarbonyltriruthenium (76) mit den Phosphaalkinen **25a,b** im Molverhältnis 1:9 bei 60 °C zur Reaktion, so entstehen - in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Nixon* und *Schmutzler*<sup>[81]</sup> - die Dreikernkomplexe **78a,b** mit zwei verbrückenden  $\mu_3$ -Ketenylphosphiniden-Liganden als Hauptprodukte. Erstmal gelingt aber auch die Isolierung der gelben Ruthenium-Diphosphet-Komplexe **140a,b** in Ausbeuten von 11 % bis 15 %.



25, 78, 140	a	b
R	<sup>t</sup> Bu	CMe <sub>2</sub> Et
Ausbeuten an 78 / 140	35 % / 15 %	45 % / 11 %
Lösungsmittel	CHCl <sub>3</sub>	<i>n</i> -Hexan

Die Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgt via Säulenchromatographie an Kieselgel und liefert mit *n*-Pentan als Eluent neben den *nido*-Clustern **78a,b** (3. Fraktion) und den Diphosphet-Komplexen **140a,b** (1. Fraktion) in der zweiten Fraktion jeweils ein Nebenprodukt, welches sich im protonenentkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch zwei Dubletts bei  $\delta \approx 175$  und  $\delta \approx 40$  mit einer durchschnittlichen Kopplungskonstanten von  $J_{\text{P,P}} = 41$  Hz zu erkennen gibt. In Ermangelung von für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle kann aber die genaue Konstitution dieser Verbindungen nicht ermittelt werden.

Die Produkte **78a,b** und **140a,b** lösen sich bereits in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan. Die *nido*-Cluster **78a,b** überstehen problemlos kurzzeitigen Luftkontakt und können über Monate unter Argon-Atmosphäre gelagert werden. Die Diphosphet-Komplexe sind dagegen luftempfindlich und zersetzen sich allmählich in Lösung.

Wie sich anhand von orientierenden Versuchen verdeutlichen läßt, bewirkt die Variation des Lösungsmittels oder der Reaktionsdauer keine entscheidende Veränderung der Produktverteilung. Auch die Verwendung des sterisch aufwendigeren 1-Adamantylphosphaalkins (**25c**) als Edukt führt im wesentlichen zum gleichen Ergebnis. Dagegen findet man eine Abhängigkeit des Verhältnisses der Ausbeute von **78** zu **140** von der eingesetzten Stöchiometrie. Es gilt allgemein: Je größer der Überschuß des eingesetzten Phosphaalkins **25**, desto höher ist die Ausbeute an **140** (relativ zu **78**). Allerdings können auch bei den extremen Molverhältnissen von 2:1 (**76** / **25**) oder 1:15 immer beide Produkte (**78** und **140**)  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachgewiesen werden.

### Spektroskopie der Diphosphet-Komplexe **140a,b**

Durch massenspektrometrische Untersuchungen und eine korrekte Elementaranalyse für **140b** wird die gefundene Zusammensetzung belegt.

Die IR-Spektren von **140a,b** zeigen für die CO-Valenzschwingung der an die Rutheniumatome terminal gebundenen Carbonylgruppen jeweils zwei starke Banden zwischen  $1994$  und  $2062\text{ cm}^{-1}$ .

Die NMR-spektroskopischen Daten werden exemplarisch am *tert*-Butyl-substituierten Derivat **140a** diskutiert.

Die Phosphoratome des 1,3-Diphosphacyclobutadienringes treten im protonenentkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 54.1$  als Singulett auf.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum registriert man eine Singulettresonanz für die magnetisch äquivalenten Wasserstoffatome des *tert*-Butylsubstituenten bei  $\delta = 0.86$ .

Konstitutionsbeweisend sind insbesondere die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten. So findet man für die Ringkohlenstoffatome ein charakteristisches Triplet bei  $\delta = 112.3$  mit einer  $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten von 59.0 Hz. Das Signal bei  $\delta = 200.5$  läßt sich eindeutig den Carbonyl-C-Atomen zuordnen. Die Resonanzen der beiden spektroskopisch äquivalenten *tert*-Butylkohlenstoffatome liegen im erwarteten Bereich. Die quartären C-Atome erscheinen als Triplet bei  $\delta = 34.1$  ( $^2J_{\text{P,C}} = 6.8$  Hz), die Methylgruppen geben sich durch eine Absorption bei  $\delta = 32.2$  ( $^3J_{\text{P,C}} = 4.4$  Hz) zu erkennen.

### Spektroskopie der *nido*-Cluster **78a,b**

Da die spektroskopischen Eigenschaften des *tert*-Butyl-substituierten Vertreters **78a** bereits bekannt sind,<sup>[81]</sup> werden nachfolgend nur die Daten von **78b** diskutiert.

Die Zusammensetzung des Komplexes ergibt sich aus der Elementaranalyse und dem EI-Massenspektrum. Neben dem Molekülionenpeak bei  $m/z = 842$  findet man eine sukzessive Abspaltung der elf CO-Gruppen.

Im IR-Spektrum von **78b** findet man für die Ketenfragmente und die CO-Liganden mehrere starke Banden im Bereich von 2105 bis 1981.

Für die beiden Phosphoratome beobachtet man im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Singulett bei  $\delta = 188.3$ .

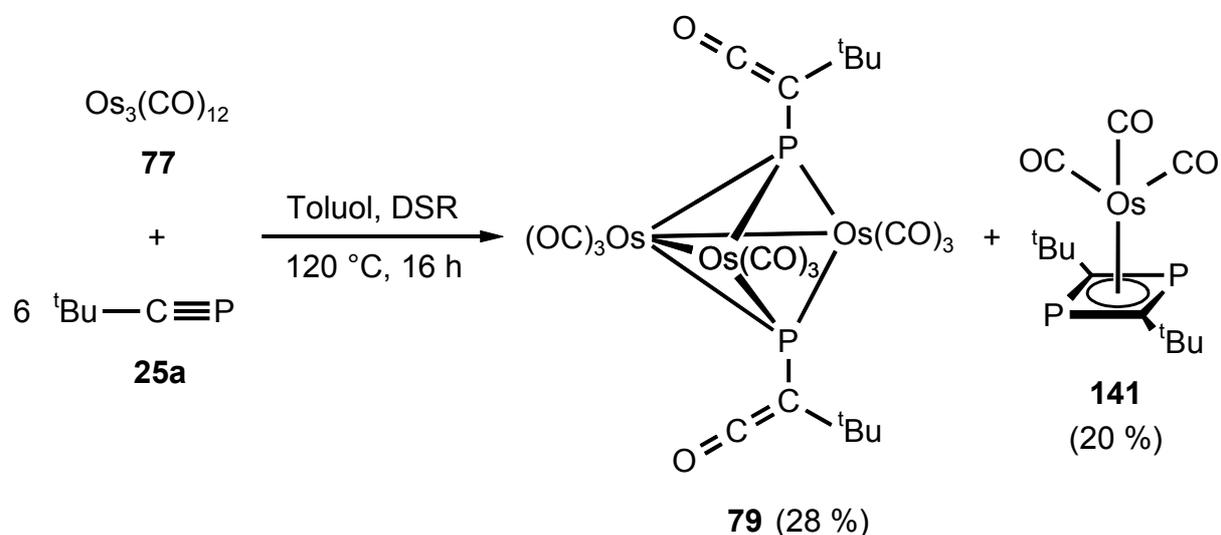
Im Protonenspektrum registriert man einen Signalsatz für die beiden *tert*-Pentyl-Substituenten. Während die an die quartären Kohlenstoffkerne gebundenen Methylgruppen ein Singulett bei  $\delta = 1.13$  hervorrufen, liefern die Methylprotonen der Ethylgruppe ein Triplet bei  $\delta = 0.84$  und die Methylenprotonen ein Quartett bei  $\delta = 1.45$  mit einer Kopplungskonstanten von 7.4 Hz.

Auch das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von **78b** harmoniert mit der vorgeschlagenen Struktur. Im  $sp^3$ -Bereich beobachtet man vier Singuletts für die Kohlenstoffatome der *tert*-Pentylgruppen. In Übereinstimmung publizierten Daten<sup>[81]</sup> läßt sich die Resonanz bei  $\delta = 178.3$  den zentralen  $sp$ -Kohlenstoffatomen der Ketenylfragmente zuordnen. Die Kohlenstoffkerne der Carbonylliganden liefern drei Signale bei  $\delta = 193.1$ , 198.2 und 199.0. Kopplungen zum Phosphor führen hierbei teilweise zu Triplettaufspaltungen, wobei Kopplungskonstanten von

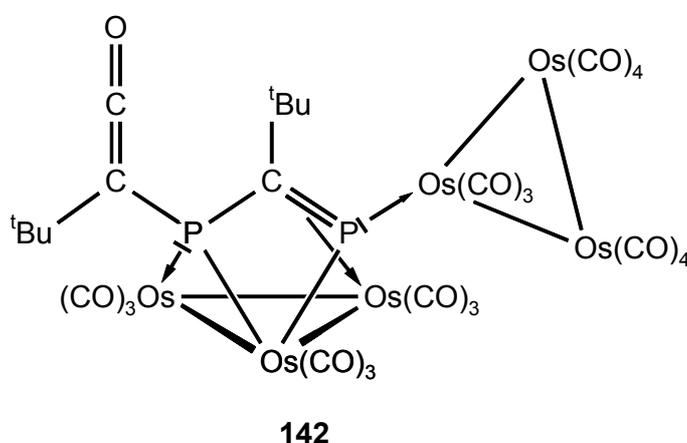
$^2J_{P,C} = 27.9$  Hz und  $^2J_{P,C} = 7.0$  Hz gefunden werden. Schließlich registriert man für die  $sp^2$ -Kohlenstoffatome der Ketenylgruppen ein Signal bei  $\delta = 40.9$ . Nixon und Schmutzler<sup>[81]</sup> übersahen anscheinend diese Resonanz und ordneten den Kohlenstoffatomen in Nachbarschaft zum Phosphor ein Signal bei weitaus tieferem Feld zu. Demgegenüber fand Dötz bei einem Chromkomplex mit einem Ketenylphosphinidenliganden für das analoge Kohlenstoffatom ein Singulett bei  $\delta = 29.72$ .<sup>[75b]</sup> Zudem ist auch von Ketenen bekannt, daß das endständige  $sp^2$ -C-Atom im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei sehr hohem Feld in Resonanz tritt.<sup>[87]</sup>

### 3.3.3 Umsetzung von Dodecacarbonyltriosmium (77) mit *tert*-Butylphosphaalkin (25a)

Die Thermolyse von Dodecacarbonyltriosmium (77) mit sechs Äquivalenten 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (25a) liefert in Analogie zum leichteren Homologen Ruthenium ähnliche Resultate (vergleiche vorangegangenes Kapitel). Allerdings setzt die Reaktion - wie man aus IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle ersehen kann - erst bei höheren Temperaturen ein, so daß man das Reaktionsgemisch in Toluol in einem Druckschlenkrohr bei 4 bar Argonüberdruck 16 Stunden lang auf 120 °C erhitzen muß.



Die Aufarbeitung erfolgt wie bei den entsprechenden Ruthenium-Produkten **78** und **140** mittels Säulenchromatographie. Auch hier isoliert man den Osmium-Diphosphet-Komplex **141** in der ersten Säulenfraktion (Ausbeute: 20 %) und den Dreikernkomplex **79** in der dritten (Ausbeute: 28 %). Die zweite Fraktion enthält erneut ein unbekanntes Nebenprodukt ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten:  $\delta = -53.6$  (d) und  $65.2$  (d);  $J_{\text{P,P}} = 36.4$  Hz). Nixon und Schmutzler synthetisierten auf eine sehr ähnliche Weise den *nido*-Cluster **79** und charakterisierten ihn u.a. röntgenstrukturanalytisch. Als einziges Nebenprodukt fanden sie den Komplex **142** ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten:  $\delta = 61.3$  (d) und  $109.6$  (d);  $^2J_{\text{P,P}} = 27.7$  Hz).<sup>[81]</sup>



Dieser läßt sich bei der hier angewandten Reaktionsführung weder im Reaktionsgemisch nachweisen noch isolieren.

Die isolierten Produkte **79** und **141** zeichnen sich prinzipiell durch die gleichen Eigenschaften aus wie die analogen Komplexe des Rutheniums (**78** und **140**). Allerdings scheint die Zersetzungstendenz des Osmium-Diphosphet-Komplexes **141** gegenüber **140** in Lösung etwas vermindert zu sein.

### Spektroskopie des Diphosphet-Komplexes **141**

Die Elementaranalyse sowie EI- und HR-Massenspektrometrie lassen keine Bedenken an der Zusammensetzung von **141** aufkommen. So findet man im EI-Massenspektrum bei  $m/z = 476$  den Molekülionenpeak, welcher gleichzeitig den Basispeak darstellt.

Das IR-Spektrum von **141** zeigt bei  $2062$ ,  $1998$  und  $1987$   $\text{cm}^{-1}$  starke Carbonylstreckschwingungen im typischen Bereich für terminal gebundene CO-Liganden.

Im protonenkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird neben den beiden Signalen bei  $\delta = 32.5$  und  $34.0$  für die C-Atome der *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 102.5$  das charakteristische Triplet ( $^1J_{\text{P,C}} = 59.0$ ) für die Ringkohlenstoffatome detektiert. Die Kohlenstoffkerne der Carbonylliganden treten bei  $\delta = 179.5$  ebenfalls als Triplet mit einer  $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten von  $3.8$  Hz in Resonanz.

### Spektroskopie des *nido*-Clusters **79**

Die spektroskopischen Daten von **79** sind bereits größtenteils aus der Literatur bekannt,<sup>[81]</sup> bis auf das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welches hier nachgeliefert und diskutiert wird.

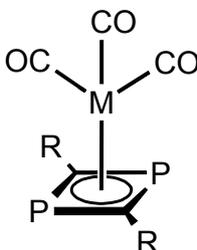
In Übereinstimmung mit den entsprechenden Ruthenium-Clustern **78a,b** können die Singulets bei hohem Feld den äquivalenten *tert*-Butylgruppen ( $\delta = 30.3$  und  $32.7$ ) und den Ketenylkohlenstoffatomen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Phosphor zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt dagegen die Tieffeldabsorptionen für die Carbonylkohlenstoffe bei  $\delta = 175.9$ ,  $179.6$  und  $180.3$ . Alle Signale sind zu Triplets aufgespalten mit Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{P,C}} = 6.9$ ,  $4.6$  und  $26.5$  Hz. Für die zentralen, *sp*-Kohlenstoffatom der Ketenylphosphinidenliganden registriert man dagegen ein Singulett bei  $\delta = 176.7$ .

### 3.3.4 Vergleich der spektroskopischen Daten der Diphosphet-Komplexe **56**, **140** und **141**

Durch Vergleich der spektroskopischen Daten der Diphosphet-Komplexe der achten Gruppe (siehe *Tabelle 12*) soll die Abhängigkeit der spektroskopischen Eigenschaften vom Zentralmetall geklärt werden.

In den IR-Spektren von **56a,b**, **140a,b** und **141** geben sich die terminal gebundenen CO-Liganden durch zwei bis drei starke Banden im Bereich von  $2076$  bis  $1980$   $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Von der Bandenlage her lassen sich zwischen den einzelnen Komplexen keine auffälligen Unterschiede ausmachen.

*Tabelle 12:* Gegenüberstellung ausgewählter IR- und NMR-spektroskopischer Daten der Diphosphet-Komplexe **56**, **140** und **141** (IR:  $\bar{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ , Intensität in ( )); NMR:  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz, Multiplizität in ( )).



	<b>56a</b>	<b>56b</b>	<b>140a</b>	<b>140b</b>	<b>141</b>
M	Fe	Fe	Ru	Ru	Os
R	<sup>t</sup> Bu	CMe <sub>2</sub> Et	<sup>t</sup> Bu	CMe <sub>2</sub> Et	<sup>t</sup> Bu
<b>IR</b>	$\bar{\nu}$	$\bar{\nu}$	$\bar{\nu}$	$\bar{\nu}$	$\bar{\nu}$
CO	2045 (vs), 1981 (s),	2076 (m), 2043 (vs), 1980 (s)	2062 (vs), 1996 (s)	2061 (vs), 1994 (vs)	2062 (vs), 1998 (s), 1987 (vs)
Lösungsmittel	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$
	56.8 (s)	60.6 (s)	54.1 (s)	56.4 (s)	33.4 (s)
Lösungsmittel	Toluol	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>			
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$
Ring-C	113.2 (t) <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 56.4	112.4 (t) <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 57.1	112.3 (t) <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 59.0	111.8 (t) <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 59.0	102.5 (t) <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 59.0
CO	214.3 (s)	214.5 (s)	200.5 (s)	200.8 (t) <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 3.5	179.5 (t) <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 3.8
Lösungsmittel	Toluol	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>			
Literatur	[70b] / hier	hier	hier	hier	hier

Ein anderes Ergebnis liefern die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Während die chemischen Verschiebungen der Eisen- und Rutheniumkomplexe **56a,b** und **140a,b** sich nur geringfügig voneinander unterscheiden, erfährt die Resonanz des Osmiumkomplexes **141** einen Hochfeldshift um mehr als 20 ppm, der nicht ungewöhnlich ist.

Eine vergleichbare Tendenz erkennt man auch im protonenkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die Triplets der Ringkohlenstoffatome, wo man für **141** eine diamagnetische Verschiebung von ca. 10 ppm gegenüber den anderen Komplexen findet. Dagegen liegen alle  $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten im gleichen Bereich von 56.4 bis 59.0 Hz. Die deutlichste Abhängigkeit der Signallagen vom Zentralmetall findet man für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Kohlenstoffatome der Carbonylliganden (siehe *Tabelle 12*). Damit bestätigt sich die allgemeine Regel, wonach innerhalb einer Gruppe von Metallen mit zunehmender Ordnungszahl eine zunehmende Abschirmung der Carbonyl-C-Atome beobachtet wird.<sup>[108]</sup>

### 3.3.5 Vergleich der spektroskopischen Daten der Cluster **78** und **79**

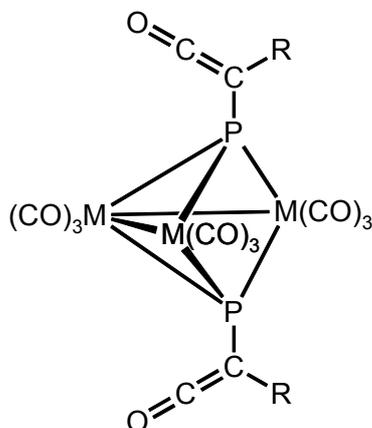
Auch die spektroskopischen Daten der Ruthenium- und Osmiumdreikernkomplexe **78a,b** und **79** werden einem Vergleich unterzogen (siehe *Tabelle 13*). Wie schon im vorhergehenden Kapitel findet man auch hier, daß die Variation des Metalles sich nur in den NMR-spektroskopischen, nicht aber in den IR-Daten widerspiegelt.

So findet man in den IR-Spektren der isostrukturellen Cluster **78a,b** und **79** eine beeindruckende Übereinstimmung sowohl in der Bandenzahl als auch in der Lage der Absorptionen im CO-Valenzschwingungsbereich.

Dagegen zeigt sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Signal des Osmiumclusters **79** gegenüber **78a,b** drastisch zu höherem Feld verschoben ( $\Delta\delta \approx 215$  ppm!).

Im protonenkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum fällt auf, daß der entsprechende Hochfeldshift bei den Resonanzen der Kohlenstoffatome mit 0.1 bis 5.7 ppm eher gering ausfällt, während die Signale der Kohlenstoffe der Carbonylliganden mit  $\Delta\delta$  von bis zu 21.5 ppm deutlich diamagnetisch verschoben sind.

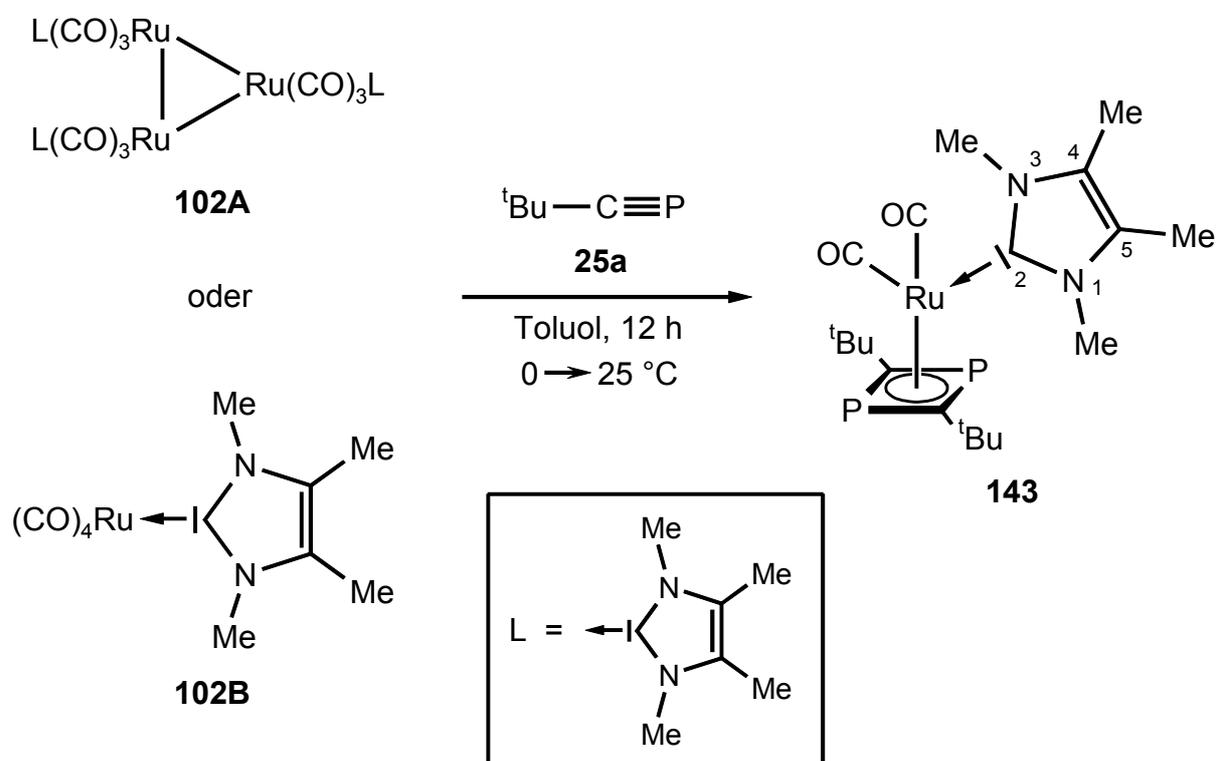
*Tabelle 13:* Gegenüberstellung ausgewählter IR- und NMR-spektroskopischer Daten der Cluster **78** und **79** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  <sup>(1)</sup>,  $\text{C}_6\text{D}_6$  <sup>(2)</sup>,  $\text{CDCl}_3$  <sup>(3)</sup>; IR:  $\bar{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ , Intensität in ( ); NMR:  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz, Multiplizität in ( )).



	<b>78a</b>	<b>78b</b>	<b>79</b>
M	Ru	Ru	Os
R	<sup>t</sup> Bu	CMe <sub>2</sub> Et	<sup>t</sup> Bu
<b>IR</b>	$\bar{\nu}$ <sup>(1)</sup>	$\bar{\nu}$ <sup>(1)</sup>	$\bar{\nu}$ <sup>(1)</sup>
CO	2107 (m), 2091 (s), 2074 (m), 2064 (vs), 2041 (s), 2018 (m), 1999 (m), 1976 (w, sh)	2105 (s), 2090 (vs), 2074 (s), 2064 (vs), 2041 (vs), 2017 (vs), 1999 (vs), 1981 (m, sh)	2110 (m), 2096 (s), 2076 (w), 2064 (vs), 2042 (s), 2010 (s), 1991 (m), 1969 (w, sh)
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	$\delta$ <sup>(3)</sup>	$\delta$ <sup>(2)</sup>	$\delta$ <sup>(3)</sup>
	184.4 (s)	188.3 (s)	-29.9 (s)
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	$\delta$ <sup>(2)</sup>	$\delta$ <sup>(2)</sup>	$\delta$ <sup>(2)</sup>
$\underline{\text{C}}=\text{C}=\text{O}$	40.9 (s, br)	40.9 (s, br)	35.2 (s, br)
$\text{C}=\underline{\text{C}}=\text{O}$	176.8 (s, br)	178.3 (s)	176.7 (s)
CO	191.6 (t), <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 27.9 196.2 (s, br) 197.4 (t), <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 6.8	193.1 (t), <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 27.9 198.2 (s) 199.0 (t), <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 7.0	175.9 (t), <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 6.9 179.6 (t), <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 4.6 180.3 (t), <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 26.5
Literatur	[81] / hier	hier	[81] / hier

### 3.3.6 Umsetzung des Rutheniumcarben-Komplexes **102** mit *tert*-Butylphosphaacetylen (**25a**)

Der Rutheniumcarben-Komplex **102** (vergleiche Kapitel 3.1.5) reagiert mit 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (**25a**) bereits bei 0 °C. Nach zwölfstündiger Reaktionsdauer kann die vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Zusätzlich läßt sich durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Reaktionskontrolle die selektive Bildung eines phosphorhaltigen Produktes ausmachen. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches isoliert man den "gemischten" Carben-Diphosphet-Komplex des Rutheniums **143** als orange-roten Feststoff.



Anders als bei der Reaktion von Dodecacarbonyltriruthenium (**76**) mit *tert*-Butylphosphaacetylen (**25a**) (siehe Kapitel 3.3.2) entsteht hier kein Dreikerncluster mit Ketenylphosphiniden-Liganden, sondern nur der mononucleare 1,3-Diphosphet-Komplex. Dies spricht gegen das Vorliegen des Eduktes **102** als Dreikernkomplex und damit indirekt für den Strukturvorschlag **102B** (siehe auch Kapitel 3.1.5), wie vergleichsweise auch die Thermolyse von  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_{10}]$  (**144**) in Gegenwart des Phosphaalkins **25a** zeigt.

Diese führt zu einem zu **78a** analogen trinuclearen *nido*-Cluster, jedoch nicht zu einem Diphosphet-Komplex.<sup>[109]</sup>

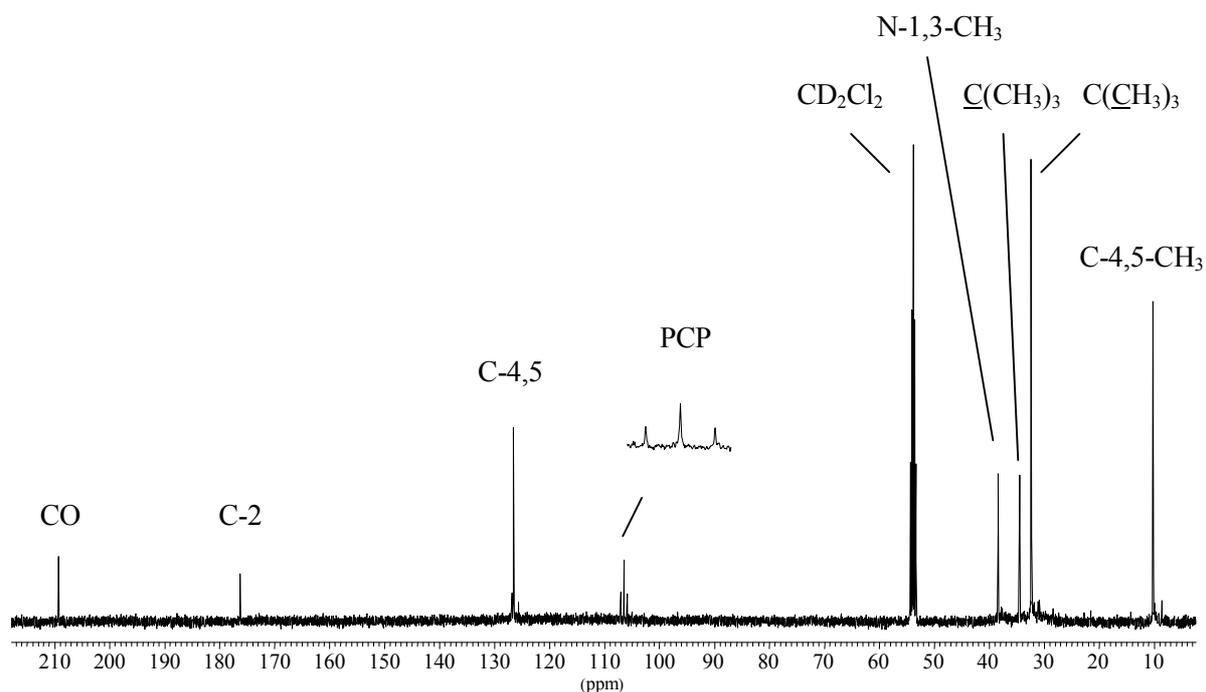
Im IR-Spektrum von **143** erkennt man zwei intensitätsstarke Banden bei 1976 und 1924  $\text{cm}^{-1}$  in dem für CO-Valenzschwingungen charakteristischen Bereich.

Das protonenkoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liefert ein Singulett für die beiden magnetisch äquivalenten Phosphoratome bei  $\delta = 41.1$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt jeweils ein Singulett für die Protonen der *tert*-Butylgruppen ( $\delta = 1.10$ ) und der Methylgruppen an der C/C-Doppelbindung ( $\delta = 1.41$ ) sowie für die Wasserstoffatome der N-gebundenen Methylgruppen ( $\delta = 3.62$ ). Das Integrationsverhältnis (18:6:6) untermauert die gefundene Zusammensetzung des Komplexes mit einem Diphosphet- und einem Carbenliganden.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet man erwartungsgemäß vier Signale für die Kohlenstoffe des Carbenliganden sowie zwei Triplets für die *tert*-Butylkohlenstoffatome (siehe *Abbildung 5*). Die Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms C-2 bei  $\delta = 176.2$  ist durch die Bindung an das Rutheniumzentrum gegenüber dem freien Carben<sup>[26]</sup> um über 35 ppm diamagnetisch verschoben.

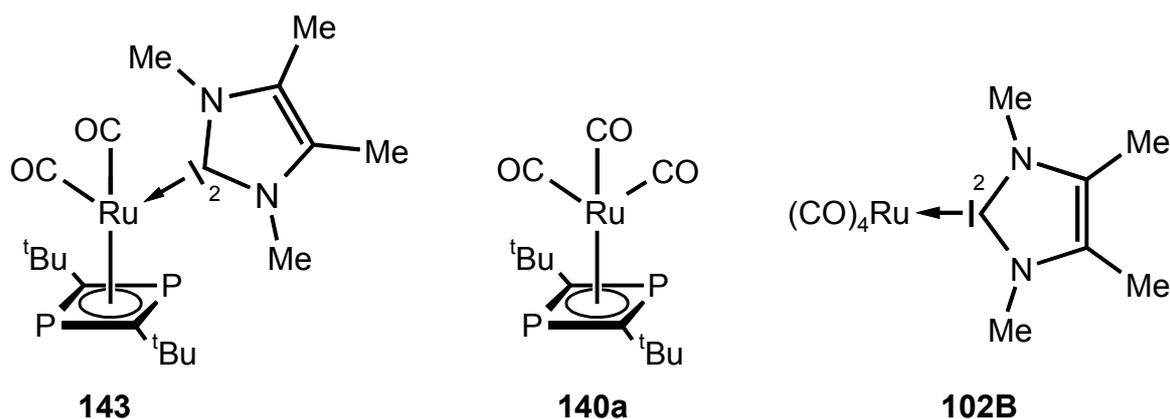
*Abbildung 5:*  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des Diphosphet-Komplexes **143**.



Besonders charakteristisch ist das Triplet bei  $\delta = 106.4$  für die beiden Kohlenstoffatome des Diphosphet-Grundgerüsts, welches eine für diese Verbindungsklasse typische  $^1J_{P,C}$ -Kopplung von 55.2 Hz aufweist (vergleiche Kapitel 3.3.4).

Bei tiefstem Feld ( $\delta = 209.5$ ) treten die  $^{13}\text{C}$ -Kerne der Carbonylliganden in Resonanz. Eine heteronucleare Kopplung zu den beiden Phosphoratomen von 4.6 Hz führt zu einer Aufspaltung zum Triplet.

*Tabelle 14:* Gegenüberstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der Rutheniumkomplexe **143**, **140a** und **102B** ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz, Multiplizität in ( )).



	<b>143</b>	<b>140a</b>	<b>102B</b>
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\delta$	$\delta$	$\delta$
	41.1 (s)	54.1 (s)	-
Lösungsmittel	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$	-
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	$\delta$	$\delta$	$\delta$
PCP	106.4 (t), $^1J_{P,C} = 55.2$	112.3 (t), $^1J_{P,C} = 59.0$	-
C-2	176.2 (s)	-	170.2 (s)
CO	209.5 (t), $^2J_{P,C} = 4.6$	200.5 (s)	207.5 (s)
Lösungsmittel	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{THF-d}_8$

Wie aus *Tabelle 14* entnommen werden kann, weisen die Signale von **143** im protonenkoppelten  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gegenüber dem "carbenfreien" Diphosphet-Komplex **140a** allgemein eine leichte Hochfeldverschiebung auf.

### **3.4 Umsetzung von Rheniumkomplexen mit *tert*-Butylphosphaacetylen (25a)**

Im Rahmen einer Kooperation mit *G. Schmitt* aus der Arbeitsgruppe *Scherer* wurden einige Reaktionen von *tert*-Butylphosphaacetylen (**25a**) mit verschiedenen ein- und zweikernigen Rheniumkomplexen durchgeführt, die teilweise einen überraschenden Verlauf nahmen.<sup>[110]</sup> Da die Arbeiten federführend von *Schmitt* durchgeführt wurden, sollen die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit vorgestellt werden. Es sei an dieser Stelle vielmehr auf die (geplante) Dissertation von *Schmitt* und auf eine gemeinsame Publikation aus dem Jahr 1999<sup>[111]</sup> verwiesen.

## 4 ZUSAMMENFASSUNG

Rutheniumkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden stellen aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften eine interessante Verbindungsklasse dar. Obwohl in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Untersuchungen auf diesem Gebiet der Chemie durchgeführt wurden, fanden die Imidazol-2-ylidene vom "Kuhn-Typ" nur wenig Beachtung. Ein thematischer Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation ist deshalb die Darstellung und Charakterisierung von Rutheniumkomplexen mit "Kuhn-Carbenen" als Liganden. Dabei steht auch die katalytische Aktivität dieser neuen Verbindungen im Mittelpunkt des Interesses. Anhand ausgewählter Reaktionen kann gezeigt werden, daß einige Vertreter grundsätzlich als Katalysatoren für die Knüpfung von C/C-Bindungen fungieren können.

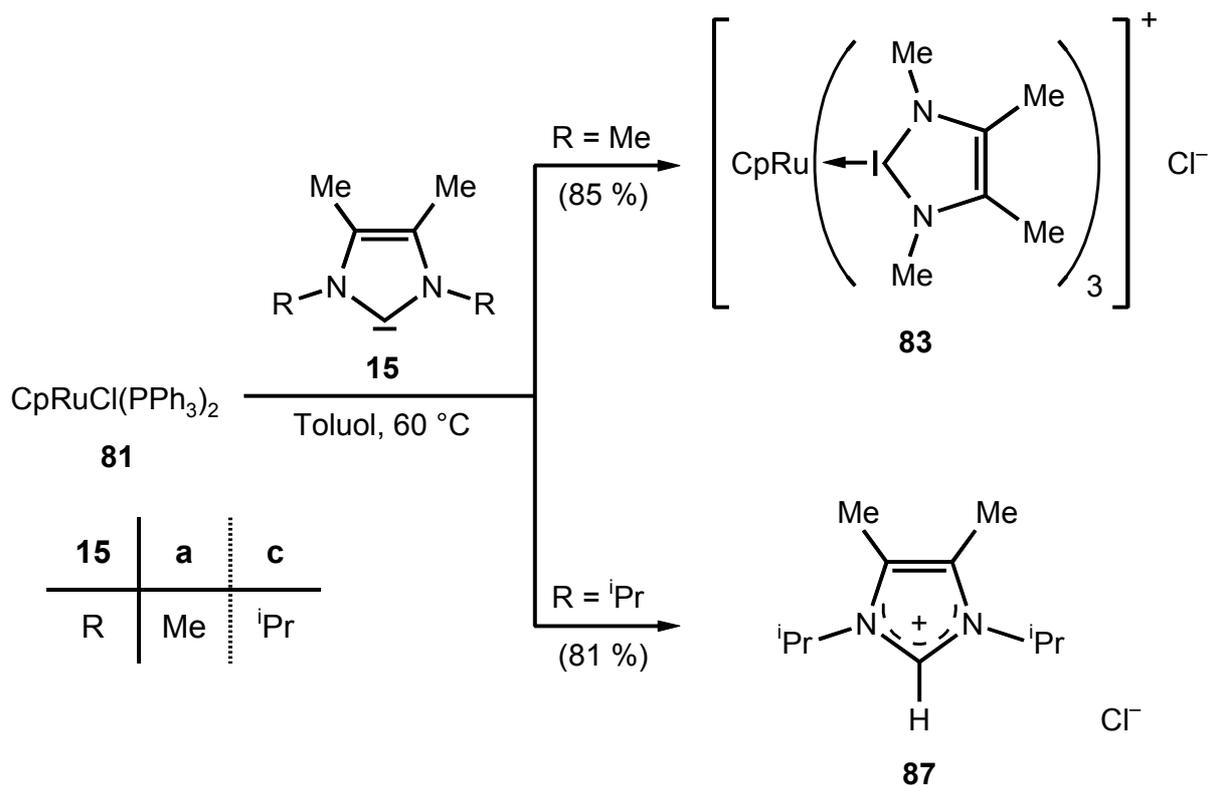
Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit basiert auf einer von *Polifka* in der Arbeitsgruppe *Binger* entdeckten Darstellung eines 1*H*-Phosphols durch Umsetzung von *tert*-Butylphosphaacetylen mit einem Rutheniumvinylcarben-Komplex. Nach erfolgreicher Optimierung kann die Phospholsynthese auf eine breite Basis gestellt werden. Durch Modifikation der Reaktionsbedingungen eröffnet sich ein neuer Zugangsweg zur Substanzklasse der 1*H*-Phosphirene. Die beiden Phosphaheterocyclen, sowohl die Drei- als auch die Fünfringe, werden durch analytische und spektroskopische Methoden charakterisiert und auf ihre Reaktivität hin überprüft.

Abschließend wird das Reaktionsverhalten von Carbonylkomplexen der 8. Gruppe gegenüber Phosphaalkinen untersucht. In diesem Zusammenhang gelingt erstmals die Darstellung von  $\eta^4$ -1,3-Diphosphet-Komplexen der Metalle Ruthenium und Osmium.

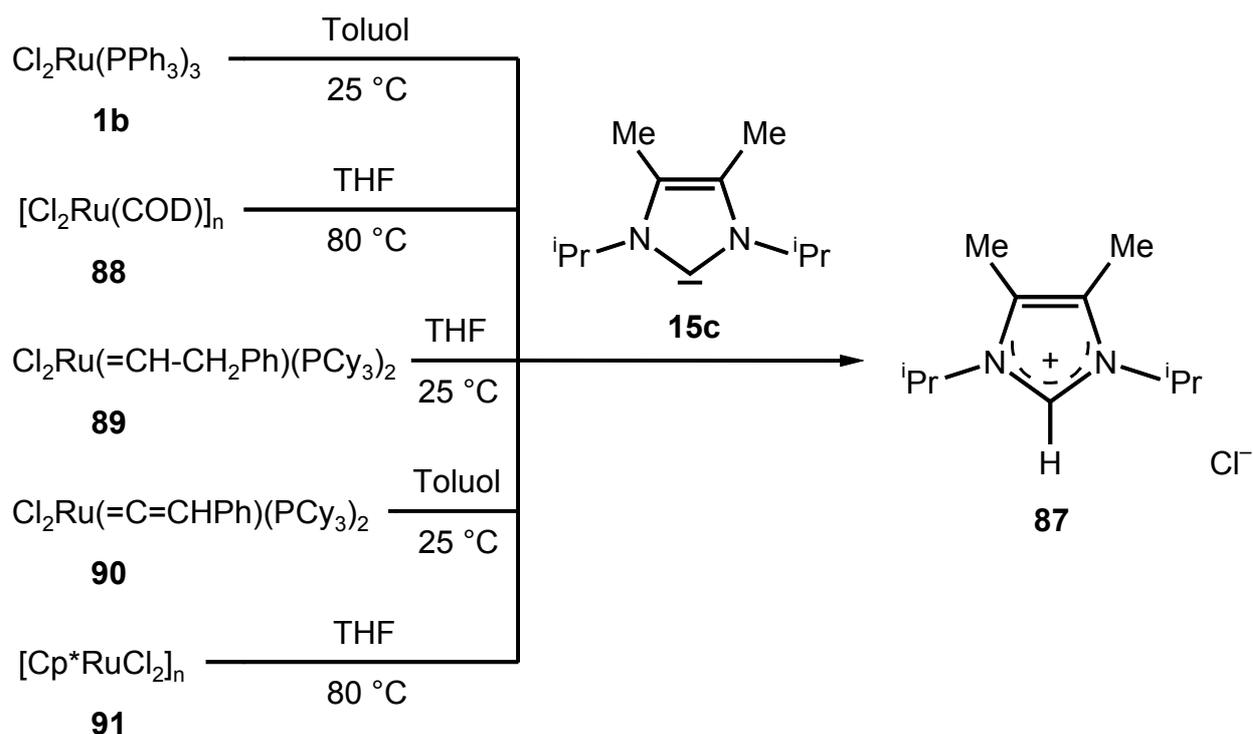
## 4.1 Synthese von Rutheniumkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenen als Liganden und Untersuchung der katalytischen Eigenschaften

Die "Kuhn-Carbene" **15a,c** zeigen gegenüber dem Komplex  $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$  (**81**) ein ambivalentes Reaktionsverhalten. So liefert die Umsetzung von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**15a**) mit **81** stöchiometrieunabhängig den hellgelben kationischen Komplex **83**.

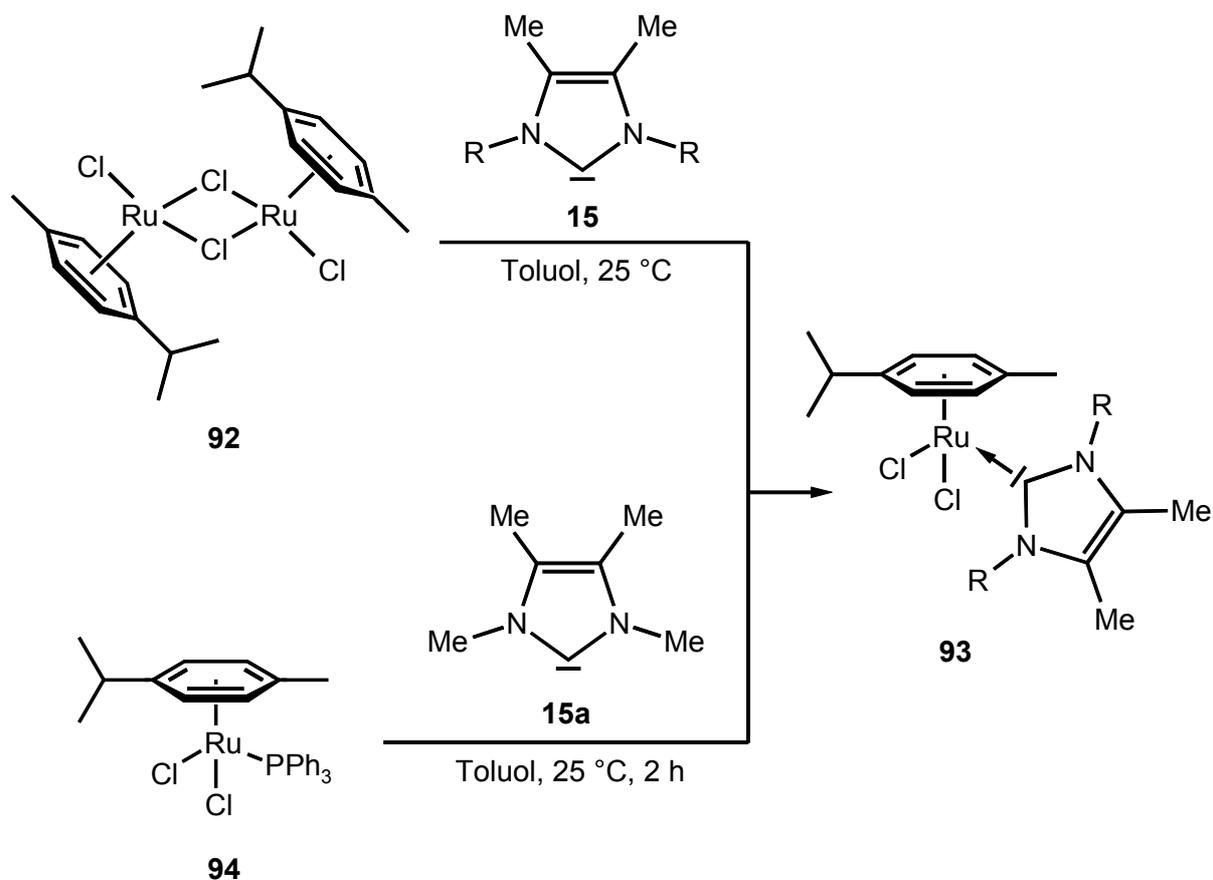
Dagegen nimmt die Reaktion von **81** mit dem N-isopropylsubstituierten Imidazol-2-yliden **15c** einen völlig anderen Verlauf. Man isoliert hier das metallfreie 2-Hydroimidazoliumchlorid **87** in einer Ausbeute von 81 %.



Auch bei den Reaktionen der Dichlororuthenium-Komplexe **1b** und **88** bis **91** mit dem nucleophilen Carben **15c** in Toluol oder THF entsteht das farblose Salz **87**. Der Mechanismus für die Bildung des Imidazoliumchlorids **87** konnte nicht endgültig geklärt werden.

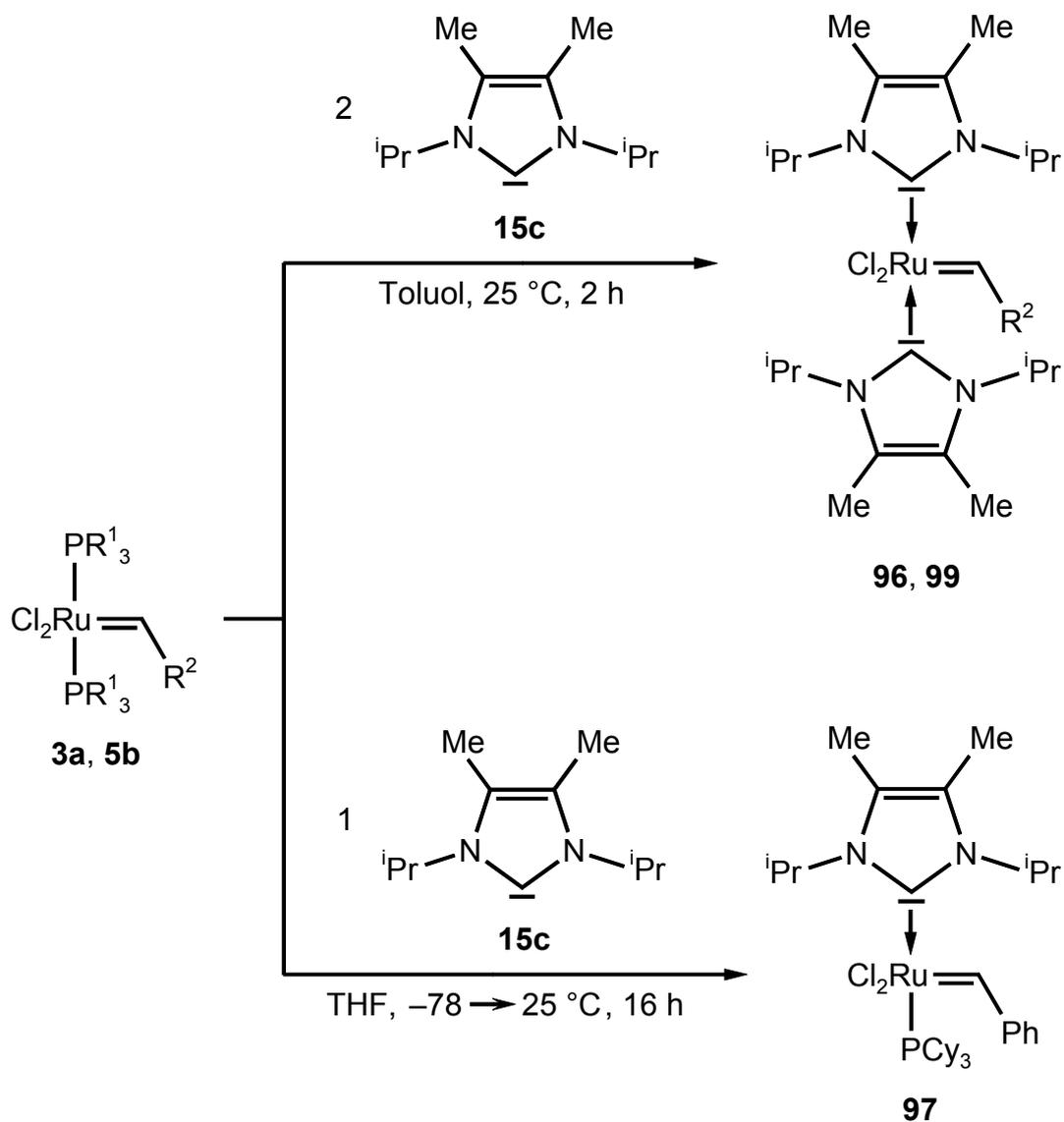


Setzt man Di- $\mu$ -chloro-bis[chloro(*p*-cymol)ruthenium(II)] (**92**) mit einem Überschuß der "Kuhn-Carbene" **15a,c** um, so erhält man die braunen, luftstabilen Feststoffe **93**. Ein alternativer Zugang zu dieser Verbindungsklasse kann am Beispiel der Reaktion des Rutheniumkomplexes **94** mit dem N-heterocyclischen Carben **15a** verfolgt werden. Hierbei wird der Phosphanligand im Edukt **94** durch **15a** verdrängt, wohingegen es bei der zuvor beschriebenen Reaktion zur Spaltung der Chloro-Brücken des dinuclearen Komplexes **92** kommt.



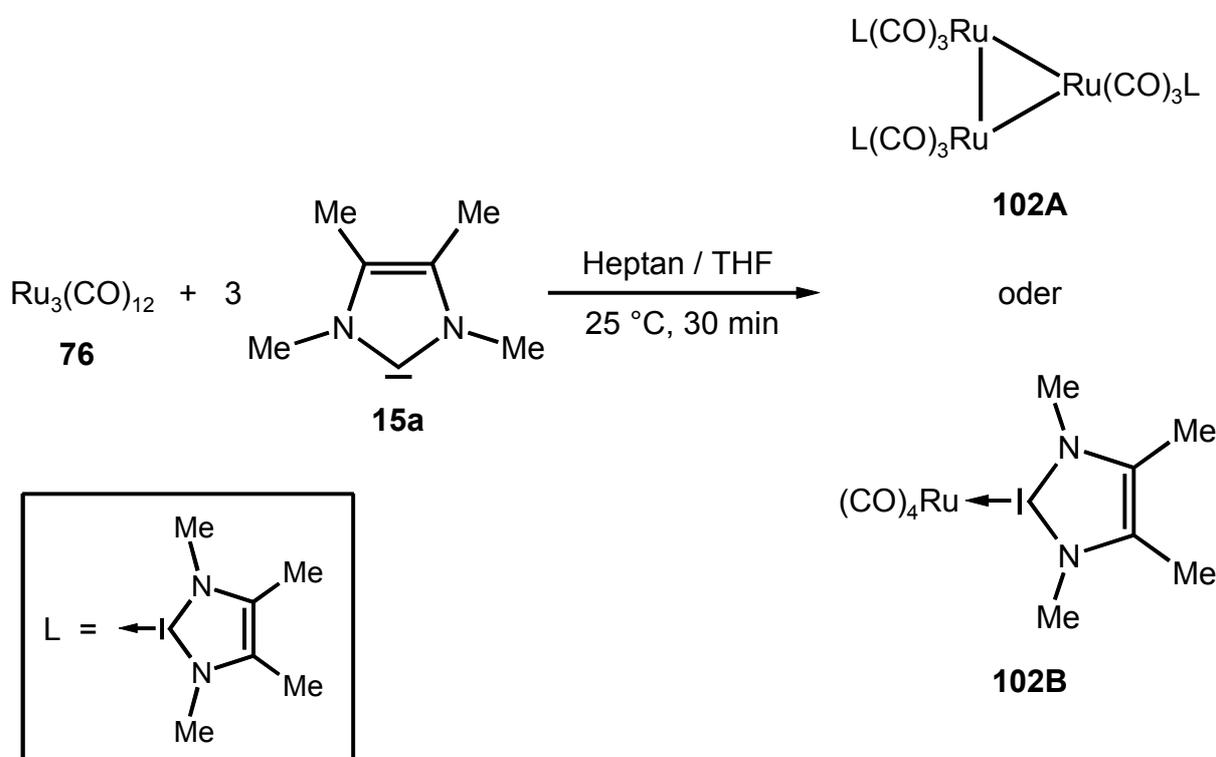
Produkt	<b>93a</b>	<b>93b</b>	<b>93a</b>
Edukte	<b>92, 15a</b>	<b>92, 15c</b>	<b>94, 15a</b>
R	Me	<sup>i</sup> Pr	Me
Ausbeute	70 %	69 %	58 %

Im Rutheniumbenzyliden-Komplex **5b** können in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und den Reaktionsbedingungen gezielt ein oder zwei Phosphanliganden durch das Imidazol-2-yliden **15c** ersetzt werden. Die dabei entstehenden "gemischten" Carbenkomplexe **97** und **96** fallen in einer Ausbeute von 31 % bzw. 58 % an. Der zu **96** analoge Rutheniumvinylcarben-Komplex **99** mit zwei nucleophilen Carbenliganden läßt sich ebenfalls darstellen. Dagegen führt der Versuch der Substitution eines Phosphanliganden im Rutheniumvinylcarben-Komplex **3a** mit einem Äquivalent des Imidazol-2-ylidens **15c** zu einer unselektiven Reaktion.

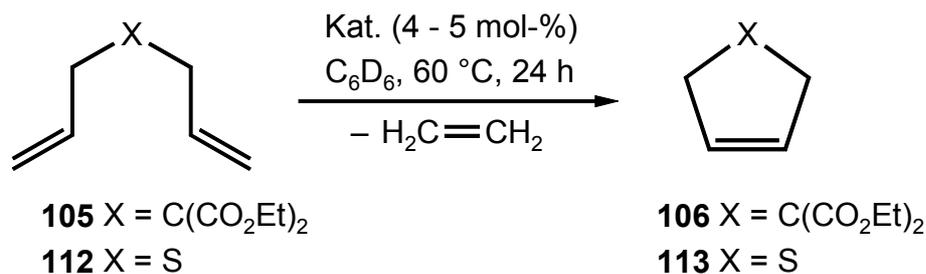


Produkt	<b>96</b>	<b>99</b>	<b>97</b>
Edukt	<b>5b</b>	<b>3a</b>	<b>5b</b>
$\text{PR}^1_3$	$\text{PCy}_3$	$\text{PPh}_3$	$\text{PCy}_3$
$\text{R}^2$	Ph	$\text{CH}=\text{CPh}_2$	Ph
Ausbeute	58 %	81 %	31 %

Bringt man Dodecacarbonyltriruthenium (**76**) mit drei Äquivalenten des N-heterocyclischen Carbens **15a** zur Reaktion, so erhält man einen Komplex **102**, dessen genaue Konstitution nicht zweifelsfrei bestimmt werden kann. In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten lassen sich zwei Strukturvorschläge (**102A** und **102B**) erstellen. Da insbesondere die IR-spektroskopischen Daten eines zu **102B** strukturanalogen Eisenkomplexes<sup>[88]</sup> sehr gut mit denen von **102** übereinstimmen, läßt sich der Strukturvorschlag **102B** favorisieren. Als weiteres Indiz für die Richtigkeit von **102B** kann das Reaktionsverhalten gegenüber *tert*-Butylphosphaacetylen gewertet werden (siehe Kapitel 3.3.6 und 4.3.2).

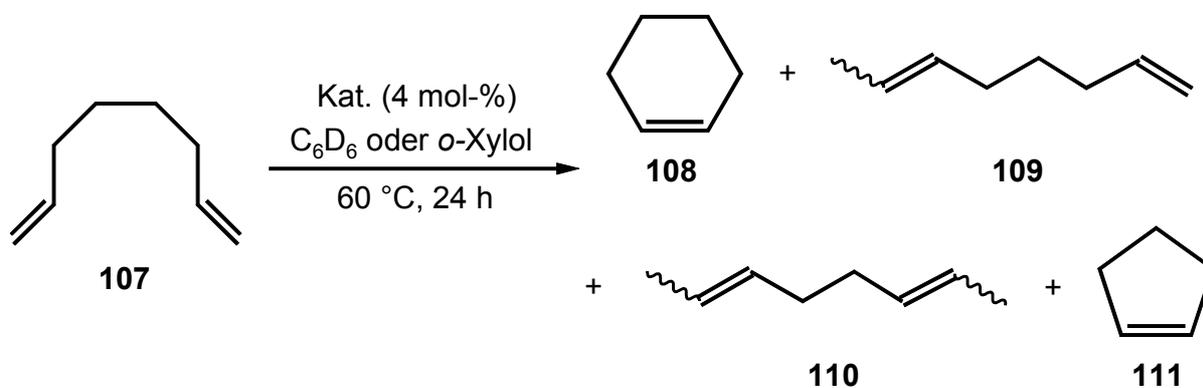


Die Rutheniumcarben-Komplexe **96**, **99** und **97** können als Katalysatoren in der Ringschlußmetathese (RCM) von Diallylmalonsäurediethylester (**105**) bzw. Diallylsulfid (**112**) zu den entsprechenden Cyclopenten-Derivaten **106** und **113** eingesetzt werden. Die höchste katalytische Aktivität besitzt eindeutig der Bis(imidazol-2-yliden)-Komplex **96**. Dagegen wird die RCM von **105** durch den *p*-Cymol-Rutheniumkomplex **93a** unter den gegebenen Bedingungen nicht katalysiert.



Katalysator	<b>96</b>	<b>99</b>	<b>97</b>	<b>93a</b>	<b>96</b>	<b>99</b>	<b>97</b>
Substrat	<b>105</b>	<b>105</b>	<b>105</b>	<b>105</b>	<b>112</b>	<b>112</b>	<b>112</b>
Umsatz	67 %	21 %	38 %	0 %	69 %	9 %	7 %

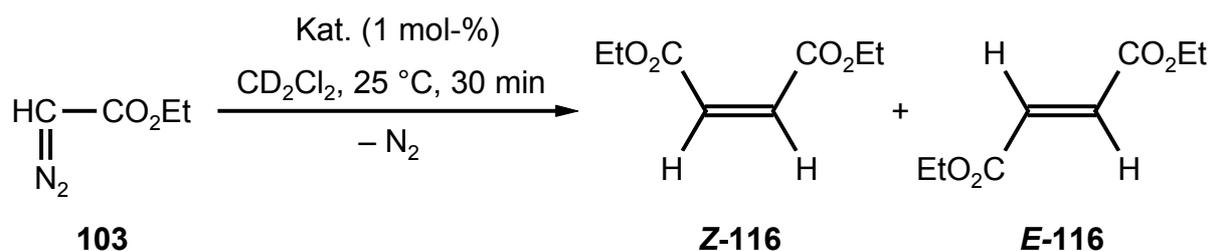
Auch 1,7-Octadien (**107**) läßt sich in Gegenwart von 4 mol-% des Rutheniumkomplexes **97** einer Ringschlußmetathese unterziehen, wobei der Umsetzungsgrad nach 24 Stunden bei 60 °C 69 % beträgt.



Katalysator	<b>96</b>	<b>97</b>
Umsatz	95 %	69 %
<b>108</b>	36 %	69 %
<b>109</b>	21 %	0 %
<b>110</b>	37 %	0 %
<b>111</b>	1 %	0 %

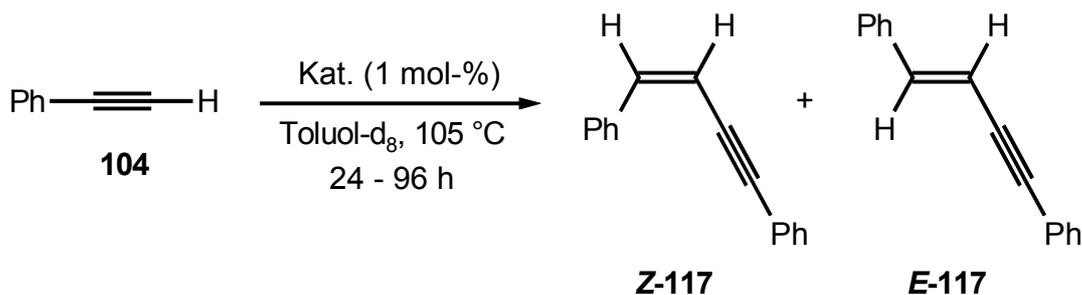
Bei Verwendung von **96** als Katalysator konkurriert überraschenderweise die RCM mit der Doppelbindungsisomerisierung des  $\alpha,\omega$ -Diens **107**. Das Reaktionsgemisch enthält zu einem Prozent Cyclopenten (**111**), welches sehr wahrscheinlich durch Metathese aus dem Isomerisierungsprodukt 1,6-Octadien (**109**) hervorgegangen ist.

Diazoessigsäureethylester (**103**) kann mit den Rutheniumkomplexen **99**, **97** und **93a** katalytisch zersetzt werden. In einer diastereoselektiven Reaktion kommt es dabei infolge Stickstoffabspaltung und Dimerisierung zur Bildung von Maleinsäurediethylester (**Z-116**, Hauptprodukt) und Fumarsäurediethylester (**E-116**, Nebenprodukt). Die beste Umsatzrate (100 % nach 30 Minuten) verbunden mit einer hohen Diastereoselektivität (Verhältnis *Z* / *E* = 16:1) erzielt man mit dem "gemischten" Phosphan/Carben-Komplex **97**.



Katalysator	<b>99</b>	<b>97</b>	<b>93a</b>
Umsatz	58 %	100 %	28 %
<b>Z-116</b>	55 %	94 %	25 %
<b>E-116</b>	3 %	6 %	3 %

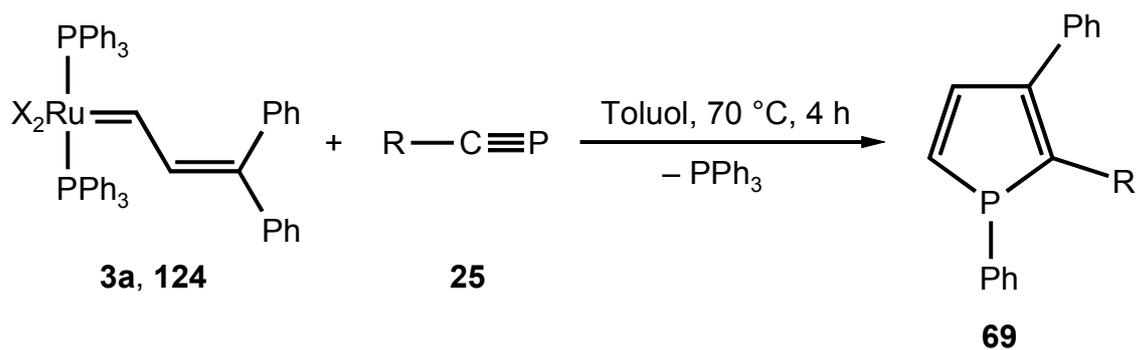
In Gegenwart von einem Mol-% der Rutheniumkomplexe **97** und **93a** kann Phenylacetylen (**104**) einer Kopf-Kopf-Dimerisierung zu den isomeren Eninen **Z-117** und **E-117** unterzogen werden. Im Falle von **97** verläuft die Reaktion mit einem *E/Z*-Verhältnis von ungefähr 1:12 hochdiastereoselektiv. Die Umsatzrate ist mit 40 % nach 24 Stunden nur mäßig. Mit dem Katalysator **93a** ergeben sich auch bei einer größeren Reaktionsdauer weitaus schlechtere Resultate.



Katalysator	97	93a
Reaktionsdauer	24 h	96 h
Umsatz	40 %	11 %
<b>Z-117</b>	37 %	4 %
<b>E-117</b>	3 %	7 %

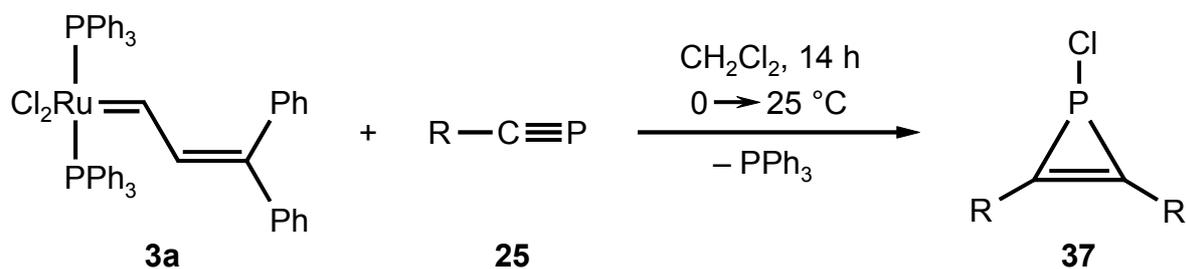
## 4.2 Synthese und Reaktivität der 1H-Phosphole 69 und der 1H-Phosphirene 37

In Anlehnung an eine Synthesevorschrift von *Polifka* aus der Arbeitsgruppe *Binger*<sup>[77]</sup> kann das 1H-Phosphol **69a** durch Umsetzung von 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (**25a**) mit dem Rutheniumvinylcarben-Komplex **3a** dargestellt und durch eine verbesserte Aufarbeitung erstmals in Reinform isoliert werden. Das Syntheseprinzip läßt sich erfolgreich auf die Reaktion mit den Phosphaalkinen **25b-d** übertragen, wodurch ein Zugang zu den neuartig substituierten 1H-Phospholen **69b-d** eröffnet wird. Anstelle des *Grubbs*-Komplexes **3a** kann auch der analoge Dibromo-Komplex **124** eingesetzt werden. Die Umsetzung von **124** mit *tert*-Butylphosphaacetylen (**25a**) liefert erneut das Phosphol **69a**, jedoch in einer verminderten Ausbeute.



Produkt	69a	69b	69c	69d	69a
Edukte	3a, 25a	3a, 25b	3a, 25c	3a, 25d	124, 25a
R	<sup>t</sup> Bu	CMe <sub>2</sub> Et	1-Ad	MecHex	<sup>t</sup> Bu
X	Cl	Cl	Cl	Cl	Br
Ausbeute	39 %	36 %	23 %	22 %	21 %

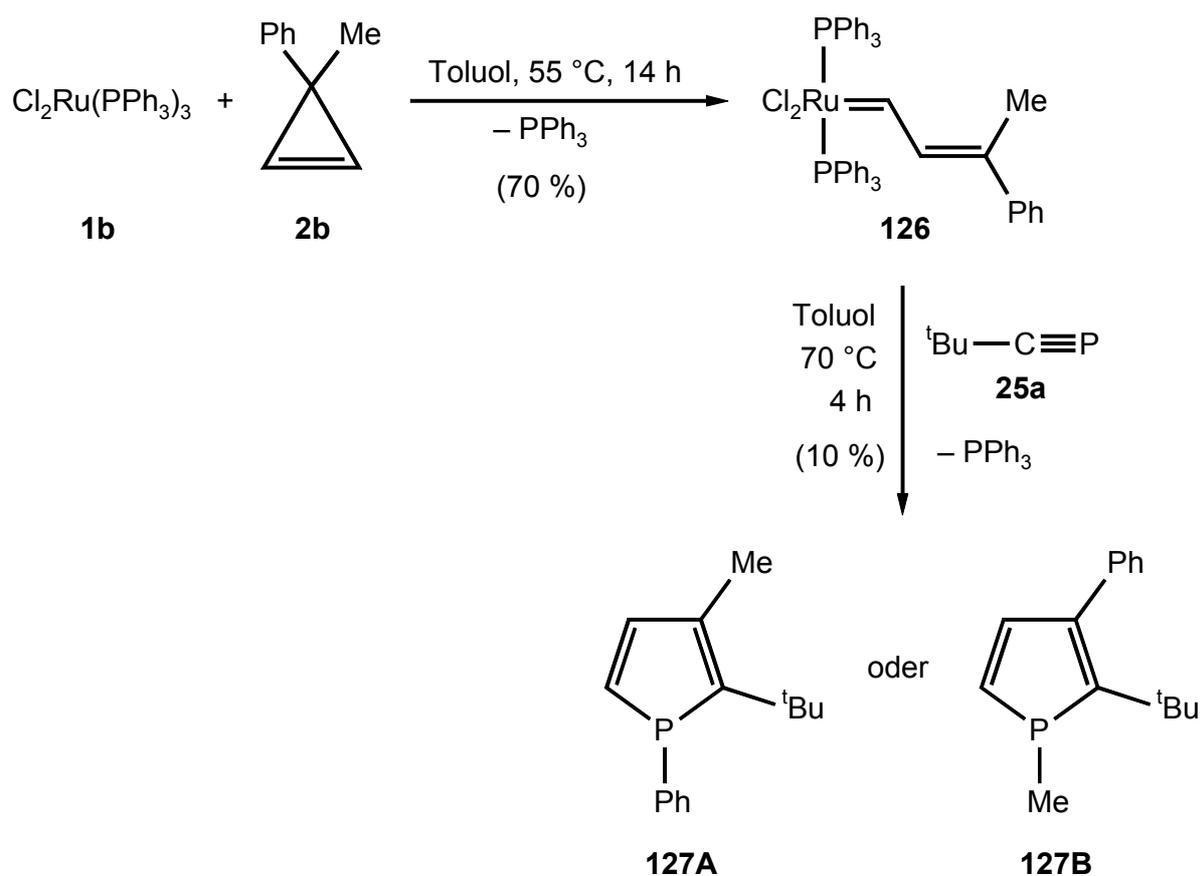
Einen völlig unerwarteten Verlauf nimmt die Reaktion des "Grubbs-Komplexes" **3a** mit den Phosphaalkinen **25a,b** bei modifizierten Reaktionsbedingungen.



25, 37	a	b
R	<sup>t</sup> Bu	CMe <sub>2</sub> Et
Ausbeute	8 %	9 %

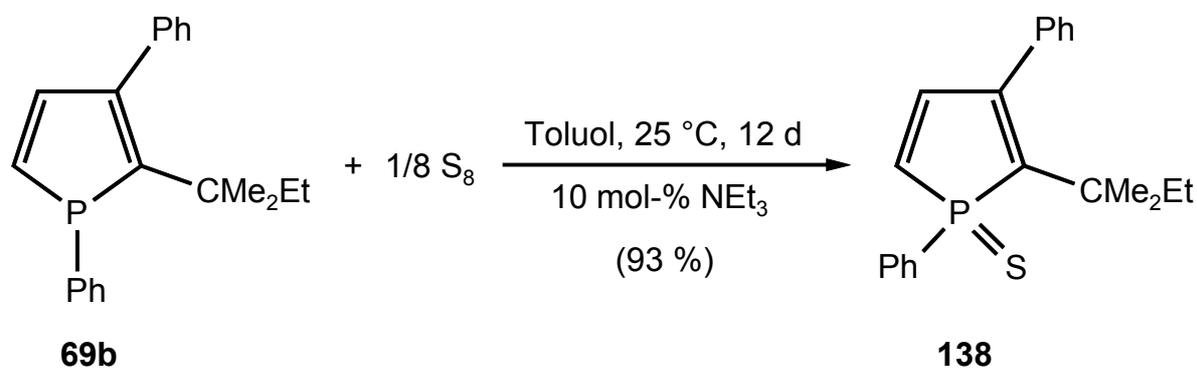
Die Umsetzung bei 0 °C in Dichlormethan liefert die symmetrischen 1-Chlor-1*H*-phosphirene **37a,b**, die mittels Kugelrohrdestillation gereinigt werden können. Bei der analogen Umsetzung der Phosphaacetylene **25a,b** mit dem Dibromo-Rutheniumkomplex **124** entsteht neben dem jeweiligen 1*H*-Phosphol **69a,b** ebenfalls das chloresubstituierte 1*H*-Phosphiren **37a,b**. Dies kann als Beweis für die Herkunft des Chloratoms in **37** angesehen werden: Es stammt aus dem Lösungsmittel.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen kann die bereits bekannte Synthese des 3-Phenyl-but-2-yliden-Rutheniumkomplexes **126**<sup>[77]</sup> ausgehend von  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$  (**1b**) und 3-Methyl-3-phenylcyclopropen (**2b**) optimiert werden, wobei eine Ausbeutesteigerung von 37 % auf 70 % realisiert werden kann.

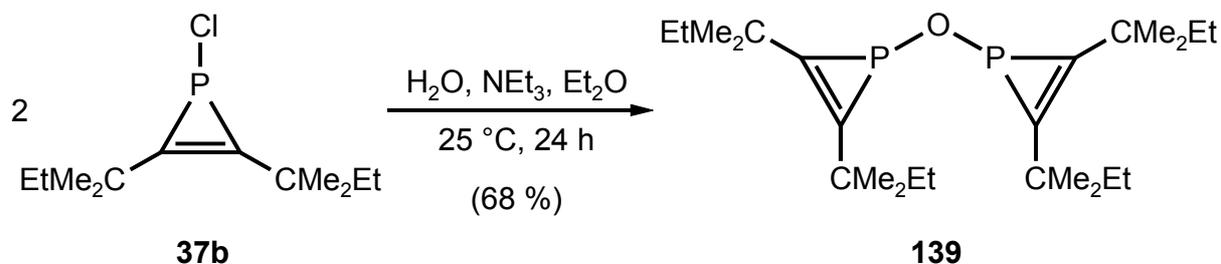


Setzt man **126** mit 2,2-Dimethylpropylidiphosphan **25a** um, so isoliert man in einer Ausbeute von 10 % ein 1*H*-Phosphol **127**, dessen Konstitution nicht eindeutig geklärt werden kann. Es lassen sich zwei Strukturvorschläge (**127A** und **127B**) erstellen, wobei mechanistische Überlegungen und der Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen ähnlicher Verbindungen<sup>[102]</sup> für das 1-Phenyl-1*H*-phosphol **127A** sprechen.

Eine Koordinationserhöhung am Phosphoratom des 1*H*-Phosphols **69b** kann durch Umsetzung mit Schwefel in Gegenwart einer kleinen Menge Triethylamin realisiert werden. Dabei fällt das gelbe Phospholsulfid **138** in einer sehr guten Ausbeute von 93 % an.



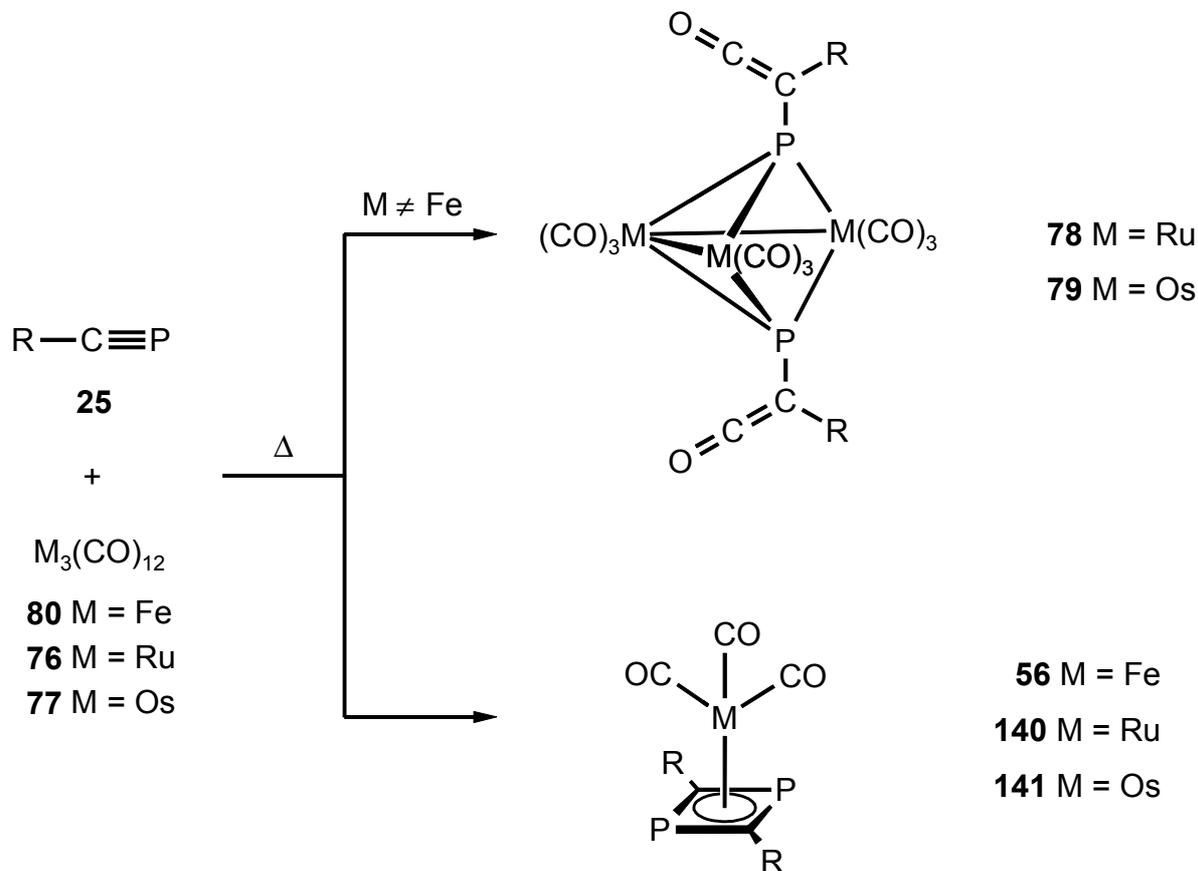
Versetzt man das 1-Chlor-1*H*-phosphiren **37b** in nicht getrocknetem Diethylether mit Triethylamin, so erhält man als einziges phosphorhaltiges Hydrolyseprodukt den Bisphosphirenylether **139**.



### 4.3 Umsetzung von Carbonylkomplexen der 8. Gruppe mit Phosphaalkinen

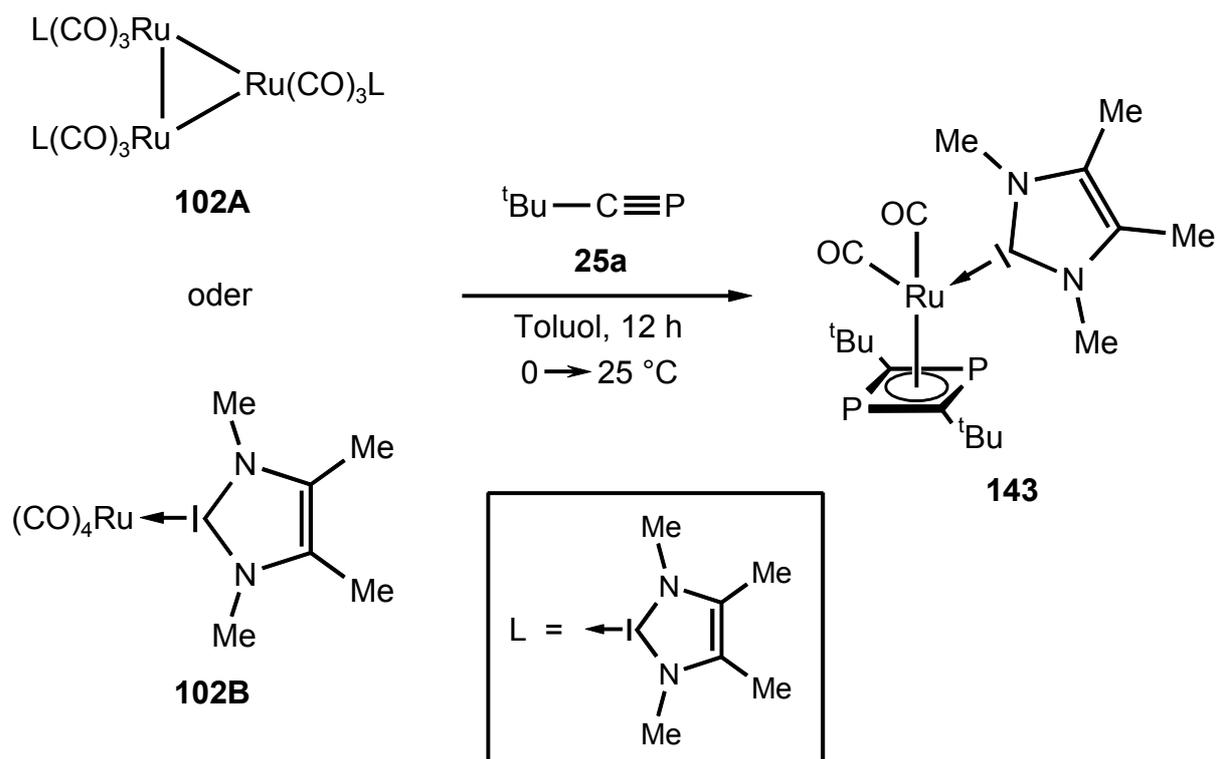
In Anlehnung an eine bereits von *Nixon* und *Schmutzler*<sup>[81]</sup> durchgeführte Reaktion können Dodecacarbonyltriruthenium (**76**) und -osmium (**77**) in Gegenwart eines Überschusses an Phosphaalkin **25** einer Thermolyse unterzogen werden, wobei als Hauptprodukte die bereits bekannten *nido*-Cluster **78a,b** und **79** mit zwei terminalen Ketenylphosphiniden-Liganden anfallen. Daneben entstehen aber auch die 1,3-Diphosphet-Komplexe **140** und **141** als erste Vertreter von 1,3-Diphosphacyclobutadien-Komplexen der Metalle Ruthenium und Osmium.

Die Eisen-Diphosphet-Komplexe **56a,b** lassen sich auf eine ähnliche Weise durch Umsetzung von Dodecacarbonyltri Eisen (**80**) mit den Phosphaacetylenen **25a,b** bei 50 bis 60 °C darstellen. Die Isolierung eines zu **78** bzw. **79** analogen *nido*-Clusters gelingt in diesem Falle jedoch nicht.



Produkt(e)	56a	56b	78a, 140a	78b, 140b	79, 141
Edukte	80, 25a	80, 25b	76, 25a	76, 25b	77, 25a
M	Fe	Fe	Ru	Ru	Os
R	<sup>t</sup> Bu	CMe <sub>2</sub> Et	<sup>t</sup> Bu	CMe <sub>2</sub> Et	<sup>t</sup> Bu
Ausbeute(n)	16 %	13 %	35 %; 15 %	45 %; 11 %	28 %; 20 %

Der Rutheniumcarben-Komplex **102** kann mit 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (**25a**) bereits bei 0 °C zur Reaktion gebracht werden. Als einziges Produkt isoliert man den "gemischten" Carben-Diphosphet-Komplex **143** als orange-roten Feststoff.



Die Bildung eines Dreikernkomplexes mit Ketenylphosphiniden-Liganden läßt sich hier nicht beobachten, was als weiterer Beleg für Strukturvorschlag **102B** (vergleiche Kapitel 3.1.5 und 4.1.5) gewertet werden kann.

## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Geräte

Sämtliche in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (Argon 4.8 der Fa. Messer Griesheim, Reinheit 99.9998 %, getrocknet über Phosphorpentoxid) durchgeführt. Die benötigten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrmals evakuiert, zweifach ausgeheizt und mit Inertgas gespült (Schlenktechnik). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift<sup>[112]</sup> absolutiert, unter Argon-Atmosphäre destilliert und aufbewahrt. Folgende Trockenmittel wurden im einzelnen benutzt:

Aceton:	Phosphorpentoxid (Granulopent™)
Chloroform:	Phosphorpentoxid (Granulopent™)
Dichlormethan:	Phosphorpentoxid (Granulopent™)
Diethylether:	Na/K-Legierung
<i>n</i> -Heptan:	Natrium
<i>n</i> -Hexan:	Na/K-Legierung
<i>n</i> -Pentan:	Na/K-Legierung
Tetrahydrofuran:	Kalium
Toluol:	Na/K-Legierung
<i>o</i> -Xylol	Natrium

Zur Durchführung der Experimente, ihrer Aufarbeitung sowie zur analytischen und spektroskopischen Untersuchung der dargestellten Verbindungen wurden folgende Geräte benutzt:

**Druckreaktionen:** Einseitig abgeschmolzene Glasrohre (3 × 15 cm, Wandstärke 2 mm) mit Schraubgewinde, Teflonverschluß und seitlichem Teflonhahn (Rotaflo™, geprüfte Druckfestigkeit: 10 bar / 200 °C), im Text als

Druckschlenkrohr (DSR) bezeichnet.

**Chromatographie:**

Präparative Säulenchromatographie mit variablem Argonüberdruck (0.2 - 0.5 bar); wassergekühlte Glassäulen; Säulenlänge 15-30 cm; Säulendurchmesser 1.5 - 3 cm; Stationäre Phase: 3 d bei 443 K am Ölpumpenvakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) ausgeheiztes Kieselgel bzw. Aluminiumoxid, mit 3 % bzw. 5 % argongesättigtem Wasser deaktiviert; Füllhöhe und die als Laufmittel verwendeten Lösungsmittel(gemische) werden an entsprechender Stelle angeführt. Die Trennwirkung der Adsorptionsmittel wurde vorher mittels Dünnschichtchromatographie (Fluoreszenzindikator,  $\lambda = 254$  nm) überprüft.

**Destillation:**

Kugelrohrdestillationsapparat Büchi GKR 50 und GKR 51; die angegebenen Temperaturen entsprechen denen des Heizmantels.

**Schmelzpunkte:**

Schmelzpunktapparat Mettler FP 61 (Aufheizrate  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ); alle Werte sind unkorrigiert angegeben.

**Elementaranalysen:**

Perkin Elmer Elemental Analyzer EA 240;  
Perkin Elmer Elemental Analyzer 2400 CHN;  
Angaben erfolgen in %.

**Massenspektrometrie:**

Finnigan MAT 90, Elektronenstoßionisation mit einer Energie von 70 eV bzw. 35 eV; alle Intensitäten sind in % bezogen auf den höchsten auftretenden Massenpeak angegeben (relative Intensitäten); die Peakzuordnung erfolgt unter Berücksichtigung des häufigsten Isotops eines jeden Elements ( $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{102}\text{Ru}$ ,  $^{192}\text{Os}$ ); Isobutan als Trägergas bei CI-Spektren.

**IR-Spektroskopie:**

Perkin Elmer Spectrum 1000 FT-IR;  
die Angabe der IR-Daten erfolgt in Wellenzahlen  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ].

<b><sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie:</b>	Bruker AC 200 (80.82 MHz); Bruker AMX 400 bzw. DPX 400 (161.64 MHz); 85 %ige Phosphorsäure als externer Standard.
<b><sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie:</b>	Bruker AC 200 (200.06 MHz); Bruker AMX 400 bzw. DPX 400 (400.13 MHz); Tetramethylsilan bzw. das jeweils angegebene, deuterierte Lösungsmittel als interner Standard.
<b><sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie:</b>	Bruker AC 200 (50.32 MHz); Bruker AMX 400 bzw. DPX 400 (100.64 MHz); Tetramethylsilan bzw. das jeweils angegebene, deuterierte Lösungsmittel als interner Standard.
<b>GC-MS-Analyse</b>	Hewlett Packard HP 6890 Series; Trägergas: Helium; Säulentyp: Hewlett Packard HP-5 MS (30 m x 250 µm ID x 0.25 µm Film); Gasstrom: konstant 1.0 mL / min; Injektion: Split 200:1; Detektor: Massenspektrometer; Temperaturprogramm: 50 °C - 6 min, 10 °C / min auf 120 °C, 20 °C / min auf 250 °C.

Den Angaben zur chemischen Verschiebung liegt die  $\delta$ -Skala [ppm] zugrunde. Die Kopplungskonstanten  $J$  werden in Hertz [Hz] ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Zur Charakterisierung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen benutzt:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett; dd = Doppeldublett, m = Multiplett, br = breit, p = "pseudo", usw. Die Multiplizitätsangaben der <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR Resonanzen beziehen sich dabei auf protonenentkoppelte Spektren.

Die Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, bei 25 °C aufgenommen.

Zur Angabe der Intensitäten von IR-Banden werden folgende Abkürzungen verwendet:

vs = very strong (sehr stark), s = strong (stark), m = medium (mittel), w = weak (schwach).

## 5.2 Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt:

Nr.:	Name	Literatur
<b>1b</b>	Dichloro-tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)	[113]
<b>2b</b>	3-Methyl-3-phenylcyclopropen	[114]
<b>3a</b>	Dichloro-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II)	[5]
<b>5b</b>	Benzyliden-dichloro-bis(tricyclohexylphosphan)ruthenium(II)	[1e]
<b>15a</b>	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden	[26]
<b>15c</b>	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden	[26]
<b>25a</b>	2,2-Dimethylpropylidiphosphan	[115]
<b>25b</b>	2,2-Dimethylbutylidiphosphan	[116]
<b>25c</b>	(1-Adamantyl)methylidiphosphan	[115]
<b>25d</b>	(1-Methylcyclohexyl)methylidiphosphan	[117]
<b>81</b>	Chloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-bis(triphenylphosphan)ruthenium(II)	[118]
<b>92</b>	Di- $\mu$ -chloro-bis[chloro( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methylbenzol)ruthenium(II)]	[119]
<b>94</b>	Dichloro( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methylbenzol)(triphenylphosphan)ruthenium(II)	[120]
<b>124</b>	Dibromo-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II)	[5,101]

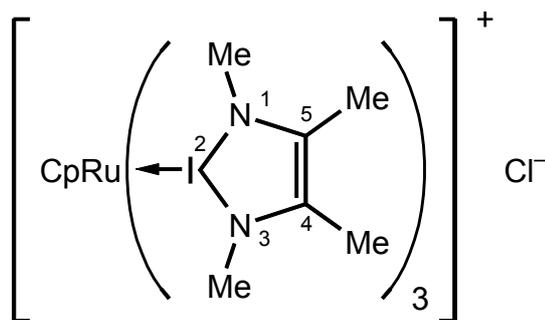
Alle weiteren Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben und vor Gebrauch gereinigt.

## 5.4 Umsetzung von Rutheniumkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenen

### 5.4.1 Umsetzung von Chloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-bis(triphenylphosphan)-ruthenium(II) (**81**) mit den nucleophilen Carbenen **15**

#### 5.4.1.1 Umsetzung mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**15a**)

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-tris(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)-ruthenium(II)-chlorid (**83**)



**83**

In einem Druckschlenkrohr werden zu 1.204 g (1.66 mmol) des Rutheniumkomplexes **81** in 50 mL Toluol drei Äquivalente (0.618 g, 4.98 mmol) an 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**15a**) gegeben. Man läßt vier Stunden bei 80 °C rühren, wobei sich allmählich ein heller Niederschlag bildet. Nach Abkühlen auf 25 °C filtriert man das Reaktionsgemisch über ein D3-Fritte. Der gelbe Frittenrückstand wird nacheinander mit Toluol und Diethylether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 0.808 g (85 %) hellgelbes Kristallpulver

**Schmelzpunkt:** 134 °C

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 2.12$  (s, 18H, C-4,5- $\text{CH}_3$ ),

3.22 (s, 18H, N-1,3-CH<sub>3</sub>),

4.59 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 10.3 (s, C-4,5-CH<sub>3</sub>),

36.5 (s, N-1,3-CH<sub>3</sub>),

79.5 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),

125.9 (s, C-4,5),

185.6 (s, C-2).

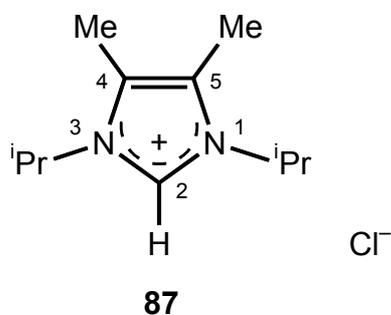
**MS (FAB):**  $m/z = 539$  (3) [M<sup>+</sup>-Cl], 415 (100) [M<sup>+</sup>-Cl-C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>].

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\bar{\nu} = 2952$  (s, CH), 2927 (s, CH), 2463 (w), 1675 (m, C=C), 1631 (w, C=C), 1576 (m, C=C), 1472 (s), 1456 (s), 1422 (m), 1366 (vs), 1344 (vs), 1107 (m), 1078 (s), 1062 (s), 909 (w), 835 (m), 591 (w), 565 (w).

**C<sub>26</sub>H<sub>41</sub>ClN<sub>6</sub>Ru, M = 574.179 g/mol**

### 5.3.1.2 Umsetzung mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (15c)

#### 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-imidazolium-chlorid (87)



Eine Lösung von 1.619 g (2.23 mmol) Chloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-bis(triphenylphosphan)-ruthenium(II) (**81**) in 60 mL Toluol wird mit 0.804 g (4.46 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-

dimethylimidazol-2-yliden (**15c**) versetzt. Man erhitzt 40 Stunden lang auf 60 °C, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird nach Abkühlung der Reaktionslösung auf 25 °C über eine Glasfritte (D3) abfiltriert. Der Frittenrückstand wird mehrfach mit Toluol und *n*-Pentan gewaschen und anschließend mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 0.391 g (81 %) farbloses Pulver

**Schmelzpunkt:** 201 °C

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta =$  1.72 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
2.27 (s, 6H, C-4,5- $\text{CH}_3$ ),  
4.52 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
10.8 (s, 1H, C-2-H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta =$  8.9 (s, C-4,5- $\text{CH}_3$ ),  
23.0 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
51.2 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
125.9 (s, C-4,5),  
134.3 (s, C-2).

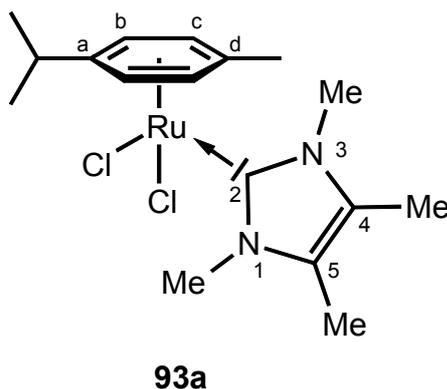
**MS (EI, 70 eV):**  $m/z =$  181 (27) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 180 (51) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{H}$ ], 138 (91) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{iPr}$ ], 95 (89) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - (2^{\text{i}}\text{Pr})$ ], 43 (19) [ $\text{iPr}^+$ ].

**IR ( $\text{CCl}_4$ ):**  $\bar{\nu} =$  2988 (m, CH), 2937 (vs, CH), 1631 (m, C=C), 1552 (s, C=C), 1462 (m), 1446 (m), 1397 (w), 1378 (w), 1342 (w), 1262 (m), 1241 (m), 1194 (m), 1111 (s), 1007 (m), 821 (m), 658 (s).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ClN}_2$ ,  $M = 216.76$  g/mol  
ber.: C 60.95 H 9.77 N 12.92  
gef.: C 59.19 H 9.51 N 12.74

### 5.3.2 Umsetzung der *p*-Cymol-Ruthenium-Komplexe **92** und **94** mit den nucleophilen Carbenen **15**

#### 5.3.2.1 Darstellung von Dichloro(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methylbenzol)ruthenium(II) (**93a**)



**Methode A:** ausgehend von Di- $\mu$ -chloro-bis[chloro( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methyl-benzol)-ruthenium(II)] (**92**)

**Methode B:** ausgehend von Dichloro( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methyl-benzol)(triphenylphosphan)ruthenium(II) (**94**)

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (für Methode A und B):

Zu einer Toluol-Lösung von Di- $\mu$ -chloro-bis[chloro(*p*-cymol)ruthenium(II)] (**92**; Methode A) bzw. Dichloro( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methyl-benzol)(triphenylphosphan)ruthenium(II) (**94**, Methode B) tropft man bei 25 °C eine Lösung von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**15a**) in Toluol. Man läßt noch eine (Methode A) bzw. zwei Stunden (Methode B) nachrühren. Während dieser Zeit bildet sich ein Niederschlag, der über eine D3-Glasfritte abfiltriert wird. Nach mehrmaligem Waschen mit Toluol und *n*-Pentan wird der Komplex aus Chloroform / Aceton (3:5) bei -28 °C umkristallisiert.

**Methode A:**

**Ansatz:** 288 mg (0.47 mmol) Di- $\mu$ -chloro-bis[chloro(*p*-cymol)-ruthenium(II)] (**92**) in 15 mL Toluol  
128 mg (1.03 mmol) 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**15a**) in 5 mL Toluol

**Ausbeute:** 284 mg (70 %, bezogen auf **92**) orange-brauner Feststoff.

**Methode B:**

**Ansatz:** 237 mg (0.42 mmol) Dichloro( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methyl-benzol)-(triphenylphosphan)-ruthenium(II) (**94**) in 10 mL Toluol  
57 mg (0.46 mmol) 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**15a**) in 5 mL Toluol

**Ausbeute:** 105 mg (58 %, bezogen auf **94**) orange-brauner Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 189 °C (Zersetzung)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.15 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
1.96 (s, 3H, C-d-CH<sub>3</sub>),  
2.03 (s, 6H, C-4,5-CH<sub>3</sub>),  
2.83 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
3.72 (s, 6H, N-1,3-CH<sub>3</sub>),  
5.02 (AA'BB'-Spinsystem, H-b bzw. H-c),  
5.28 (AA'BB'-Spinsystem, H-c bzw. H-b).

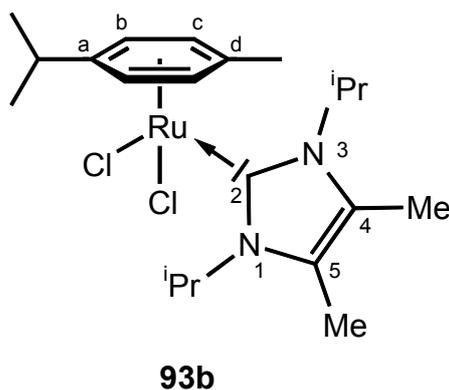
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.5$  (s, C-4,5- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  
 18.6 (s, C-d- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  
 22.4 (s,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
 30.6 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
 36.6 (s, N-1,3- $\text{CH}_3$ ),  
 82.6 (s, C-b),  
 84.4 (s, C-c),  
 101.1 (s, C-d),  
 108.8 (s, C-a),  
 126.6 (s, C-4,5),  
 170.2 (s, C-2).

MS (EI, 70 eV):  $m/z = 431$  (1)  $[\text{M}^+\text{H}]$ , 134 (23)  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})^+]$ , 119 (100)  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})^+ - \text{CH}_3]$ , 91 (8)  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})^+ - (\text{C}_3\text{H}_7)]$ .

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\bar{\nu} = 3044$  (s, CH), 2967 (s, CH), 2927 (m, CH), 1712 (w, C=C), 1666 (w, C=C), 1574 (w), 1470 (s), 1455 (s), 1376 (vs), 1092 (vs), 866 (s).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ru}$ ,  $M = 430.39$  g/mol

### 5.3.2.2 Darstellung von Dichloro(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methylbenzol)ruthenium(II) (93b)



Zu einer Lösung von Di- $\mu$ -chloro-bis[chloro( $\eta^6$ -*p*-cymol)ruthenium(II)] (**92**) (1.159 g, 1.89 mmol) in 40 mL Toluol tropft man bei 25 °C eine Lösung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**15c**) (0.750 g, 4.16 mmol) in 15 mL Toluol. Das Reaktionsgemisch wird zwölf Stunden gerührt. Es bildet sich ein Niederschlag, der über eine Glasfritte (D3) abfiltriert und mit Toluol sowie *n*-Pentan gewaschen wird. Da sich im Frittenrückstand neben dem Produkt **79** noch das Imidazoliumchlorid **87** befindet, wird dieser in wenig Chloroform gelöst und auf -28 °C gekühlt. Das nach wenigen Tagen ausgefallene Nebenprodukt **87** wird abfiltriert. Die Mutterlauge wird auf wenige Milliliter eingengt, und unter Rühren wird eine ungefähr zehnfache Menge an *n*-Pentan langsam zugetropft. Dabei fällt ein Niederschlag aus, welcher über eine D3-Fritte filtriert und gewaschen wird. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar, 25 °C) erhält man den Komplex **79** in Form eines orange-braunen Feststoffes.

**Ausbeute:** 1.268 g (69 %, bezogen auf **92**) orange-brauner Feststoff

**Schmelzpunkt:** 173 °C

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta =$  1.17 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, C-a-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
1.31 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, N-1,3-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
1.35 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, N-1,3-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
1.91 (s, 3H, C-d-CH<sub>3</sub>),  
2.07 (s, 6H, C-4,5-CH<sub>3</sub>),  
2.72 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 1H, C-a-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
4.98 (AA'BB'-Spinsystem, H-b bzw. H-c),  
5.32 (AA'BB'-Spinsystem, H-c bzw. H-b),  
5.33 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 2H, N-1,3-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta =$  11.1 (s, C-4,5-CH<sub>3</sub>),  
18.8 (s, C-d-CH<sub>3</sub>),  
23.2 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
23.3 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
23.8 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
23.9 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),

31.3 (s, C-a- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
53.6 (s, N-1,3- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
83.9 (s, C-b),  
85.7 (s, C-c),  
96.6 (s, C-d),  
105.9 (s, C-a),  
127.6 (s, C-4,5),  
172.2 (s, C-2).

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\bar{\nu}$  = 2973 (vs, CH), 2942 (s, CH), 2875 (m, CH), 1712 (m, C=C), 1634 (w, C=C), 1553 (w), 1465 (s), 1369 (vs), 1350 (s), 1291 (vs), 1202 (m), 1108 (m), 863 (w).

**C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ru, M = 486.49 g/mol**

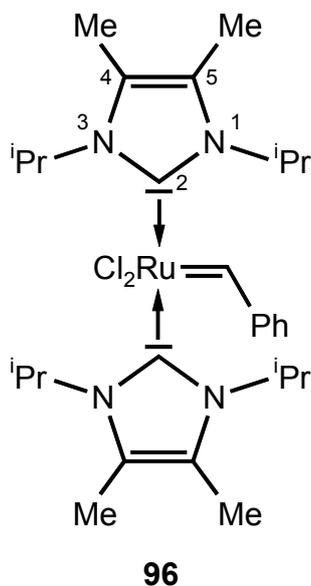
### 5.3.3 Umsetzung der Rutheniumalkyriden-Komplexe 3a und 5b mit dem N-heterocyclischen Carben 15c

#### 5.3.3.1 Umsetzung mit 2.2 Äquivalenten 15c

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Toluol-Lösung des betreffenden Rutheniumcarben-Komplexes tropft man bei 25 °C eine Lösung von 2.2 Äquivalenten des 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidens (**15c**) in Toluol. Nach zweistündigem Rühren wird die Lösung über eine D3-Glasfritte filtriert und auf wenige Milliliter eingengt. Durch Zugabe der ca. zehnfachen Menge an *n*-Pentan wird ein Feststoff ausgefällt, der von der Mutterlauge abgetrennt und aus Toluol / *n*-Pentan (1:10) umkristallisiert wird. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt, bevor der Komplex abschließend mit *n*-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar, 25 °C) getrocknet wird. Man erhält sowohl **96** als auch **99** in Form eines ockergelben Pulvers.

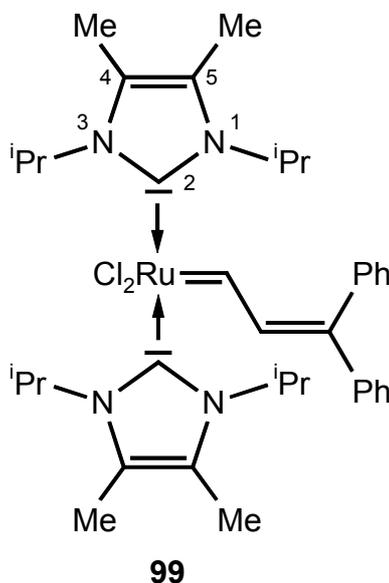
## 5.3.3.1.1 Umsetzung mit dem Benzylidenkomplex 5b

Benzyliden-dichloro-bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)ruthenium(II)  
(96)

- Ansatz:** 1.230 g (1.49 mmol) Benzyliden-dichloro-bis(tricyclohexylphosphan)ruthenium(II) (**5b**) in 25 mL Toluol  
0.591 g (3.28 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**15c**) in 10 mL Toluol
- Ausbeute:** 0.538 g (58 %, bezogen auf **15c**) ockergelber Feststoff
- Schmelzpunkt:** 236 °C
- <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta =$  1.72 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
1.79 (s, 6H, C-4-CH<sub>3</sub> oder C-5-CH<sub>3</sub>),  
1.91 (s, 6H, C-5-CH<sub>3</sub> oder C-4-CH<sub>3</sub>),  
4.56 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
6.63 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
7.18 - 7.42 (m, 5H, Phenyl-H),  
21.14 (s, 1H, Ru=CH).

- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta =$  10.1 (s, C-4- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  oder C-5- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  
10.5 (s, C-5- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  oder C-4- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  
22.8 (s,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
51.4 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
53.8 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
125.4 (s, C-4 oder C-5),  
126.1 (s, C-5 oder C-4),  
127.9 (s, Phenyl-CH),  
128.1 (s, Phenyl-CH),  
128.7 (s, Phenyl-CH),  
152.9 (s, *ipso*-C, Phenyl),  
186.5 (s, C-2),  
294.1 (s, Ru=CH).
- MS (EI, 70 eV):**  $m/z =$  623 (1) [ $\text{M}^+$ ], 587 (11) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 368 (77) [ $\text{M}^+ - (\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2) - (2\text{Cl})$ ], 281 (33) [(Ru+C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 181 (26) [(C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>)<sup>+</sup>+H], 180 (14) [(C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 137 (14) [(C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>)<sup>+</sup>-<sup>*i*</sup>Pr], 77 (34) [Ph<sup>+</sup>], 43 (40) [<sup>*i*</sup>Pr<sup>+</sup>].
- IR ( $\text{CCl}_4$ ):**  $\bar{\nu} =$  2973 (s, CH), 2935 (s, CH), 1643 (w, C=C), 1466 (m), 1446 (m), 1410 (w), 1368 (vs), 1291 (m), 1108 (m), 687 (w), 668 (w).
- Elementaranalyse:** C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Ru, M = 622.69 g/mol  
ber.: C 55.94 H 7.45 N 9.00  
gef.: C 55.84 H 7.52 N 8.28

## 5.3.3.1.2 Umsetzung mit dem Vinylcarben-Komplex 3a

Dichloro-bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**99**)

**Ansatz:** 1.642 g (1.85 mmol) Dichloro-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**3a**) in 40 mL Toluol  
0.734 g (4.07 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**15c**) in 10 mL Toluol

**Ausbeute:** 1.08 g (81 %, bezogen auf **15c**) ockergelber Feststoff

**Schmelzpunkt:** 154 °C (Zersetzung)

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** bei 350 K  
 $\delta =$  1.41 - 1.68 (m, br, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
 1.90 (s, 12H, C-4,5-CH<sub>3</sub>),  
 4.30 (br, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
 5.66 (br, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
 6.82 - 7.88 (m, 10H, Phenyl-H),  
 9.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, 1H, CH=CPh<sub>2</sub>),  
 20.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, 1H, Ru=CH).

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta =$  1.05 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
bei 200 K 1.17 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
1.52 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
1.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
2.09 (s, 6H, C-4- $\text{CH}_3$  oder C-5- $\text{CH}_3$ ),  
2.16 (s, 6H, C-5- $\text{CH}_3$  oder C-4- $\text{CH}_3$ ),  
4.28 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
5.59 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
7.14 - 7.49 (m, 10H, Phenyl-H),  
8.70 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 11.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}=\text{CPh}_2$ ),  
19.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 11.3$  Hz, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ).

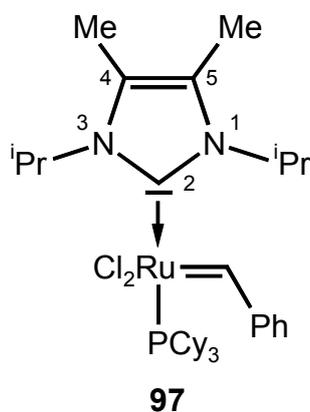
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta =$  10.4 (s, C-4- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  oder C-5- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  
10.7 (s, C-4- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  oder C-5- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  
22.4 (s,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
22.7 (s,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
51.2 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
53.6 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
125.6 (s, C-4 oder C-5),  
126.7 (s, C-5 oder C-4),  
127.5 (s, *ortho*- oder *meta*-CH, Phenyl),  
128.1 (s, *ortho*- oder *meta*-CH, Phenyl),  
128.8 (s, *ortho*- oder *meta*-CH, Phenyl),  
129.0 (s, *ortho*- oder *meta*-CH, Phenyl),  
130.5 (s,  $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{Ph}_2$ ),  
132.0 (s, *para*-CH, Phenyl),  
134.1 (s, *para*-CH, Phenyl),  
140.9 (s, *ipso*-C, Phenyl),  
143.5 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CPh}_2$ ),  
144.6 (s, *ipso*-C, Phenyl),  
183.1 (s, C-2),  
283.7 (s,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ).

**IR (CCl<sub>4</sub>):**  $\bar{\nu}$  = 2976 (s, CH), 2938 (m, CH), 1651 (w, C=C), 1488 (w), 1466 (w), 1444 (w), 1368 (vs), 1289 (m), 1109 (m), 700 (s), 615 (w), 578 (w), 542 (w), 522 (w).

**Elementaranalyse:** C<sub>37</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Ru, M = 724.83 g/mol  
ber.: C 61.31 H 7.23 N 7.73  
gef.: C 60.09 H 7.21 N 7.93

### 5.3.3.2 Umsetzung mit 1.1 Äquivalenten **15c**

#### Synthese von Benzyliden-dichloro-tricyclohexylphosphan(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)ruthenium(II) (**97**)



Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.252 g (1.52 mmol) des Rutheniumbenzyliden-Komplexes **5b** in 25 mL THF gibt man eine 0.25 M Lösung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**15c**) in THF (6.7 mL, 1.67 mmol). Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht mit Kältebad auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  auftauen und filtriert anschließend über eine D4-Fritte. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) entfernt und der Rückstand in 4 mL Toluol gelöst. Durch langsames Zutropfen von *n*-Pentan (40 mL) wird ein Niederschlag ausgefällt, welcher abfiltriert wird. Der Reinigungsvorgang wird mehrfach wiederholt. Schließlich wäscht man den verbliebenen braunen Produktkomplex **97** zweimal mit *n*-Pentan und trocknet ihn im Vakuum.

- Ausbeute:** 0.336 g (31 %, bezogen auf **5b**) brauner Feststoff
- Schmelzpunkt:** 124 °C
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 39.7$  (s).
- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta =$  0.88 (m, 6H,  $\text{CH}_2$  von  $\text{PCy}_3$ ),  
1.19 (m, 9H,  $\text{CH}_2$  von  $\text{PCy}_3$ ),  
1.40 (m, 3H,  $\text{CH}_2$  von  $\text{PCy}_3$ ),  
1.61 - 1.86 (m, 9H,  $\text{CH}_2$  von  $\text{PCy}_3$ ),  
1.72 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
2.13 (s, 3H, C-4- $\text{CH}_3$  oder C-5- $\text{CH}_3$ ),  
2.28 (s, 3H, C-5- $\text{CH}_3$  oder C-4- $\text{CH}_3$ ),  
2.48 (m, 3H, CH von  $\text{PCy}_3$ ),  
4.12 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
5.45 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
7.34 (pt,  $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}'} = 7.6$  Hz, 2H, *meta*-H, Phenyl),  
7.59 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 1H, *para*-H, Phenyl),  
8.43 (br, 2H, *ortho*-H, Phenyl),  
20.20 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 4.3$  Hz, 1H, Ru=CH).
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta =$  10.6 (s, C-4- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  oder C-5- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  
10.9 (s, C-5- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$  oder C-4- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  
21.7 (s,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
22.3 (s,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ),  
27.1 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 1.5$  Hz, *para*-CH,  $\text{PCy}_3$ ),  
28.2 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10.1$  Hz, *ortho*-CH,  $\text{PCy}_3$ ),  
29.7 (s, *meta*-CH,  $\text{PCy}_3$ ),  
32.4 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 16.7$  Hz, *ipso*-C,  $\text{PCy}_3$ ),  
51.7 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
54.2 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ),  
126.3 (s, C-4 oder C-5),  
127.2 (s, C-5 oder C-4),  
129.3 (s, Phenyl-CH),

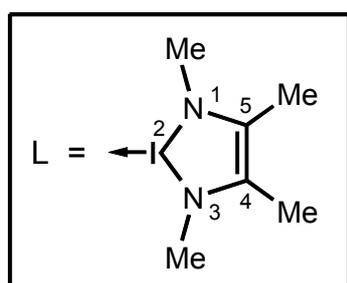
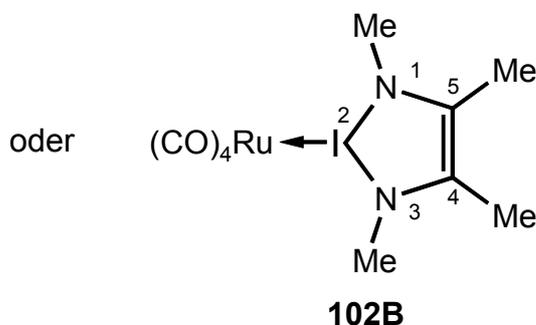
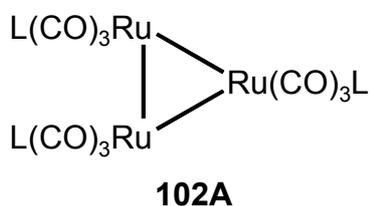
129.3 (s, Phenyl-CH),  
 130.5 (s, Phenyl-CH),  
 153.1 (s, *ipso*-C, Phenyl),  
 182.1 (d,  $^2J_{P,C} = 79.8$  Hz, C-2),  
 293.8 (d,  $^2J_{P,C} = 8.6$  Hz, Ru=CH).

**IR (CCl<sub>4</sub>)**  $\bar{\nu} = 3060$  (w, CH), 2932 (vs, CH), 2853 (s, CH), 1642 (w, C=C), 1446 (s), 1413 (w), 1370 (s), 1303 (m), 1238 (m), 1173 (m), 1131 (w), 1108 (w), 895 (w), 848 (w), 688 (m), 510 (w).

**Elementaranalyse:** C<sub>36</sub>H<sub>59</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>PRu, M = 722.83 g/mol  
 ber.: C 59.82 H 8.23 N 3.88  
 gef.: C 59.40 H 8.38 N 3.89

### 5.3.4 Umsetzung von Dodecacarbonyltriruthenium (76) mit dem nucleophilen Carben 15a

Nonacarbonyl(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)-triruthenium(0) (102A) oder Tetracarbonyl(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)-ruthenium(0) (102B)



Zu einer Suspension von 766 mg (1.20 mmol) Dodecacarbonyltriruthenium (**76**) in 25 mL *n*-Heptan tropft man bei 25 °C langsam eine 0.25 M Lösung von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**15a**) in THF (14.4 mL, 3.60 mmol). Anschließend läßt man 30 min nachrühren. Die unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration über eine mit ca. 3 cm Celite™ belegte D3-Glasfritte abgetrennt. Die verbleibende Lösung wird im Vakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) trockengezogen, der resultierende Rückstand mit wenig *n*-Pentan versetzt und abgefrittet. Nach mehrmaligem Waschen mit *n*-Pentan erhält man **102** in Form eines gelb-orangen Pulvers, welches mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Das Produkt kann durch Umkristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch aus THF und *n*-Pentan (5:1) bei -78 °C weiter gereinigt werden.

**Ausbeute:** 713 mg (64 % für **102A** bzw. 59 % für **102B**)  
gelb-oranger Feststoff

**Schmelzpunkt:** 128 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta =$  1.36 (s, 18H oder 6H, C-4,5-CH<sub>3</sub>),  
3.29 (s, 18H oder 6H, N-1,3-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (THF-d<sub>8</sub>):**  $\delta =$  9.3 (s, C-4,5-CH<sub>3</sub>),  
37.4 (s, N-1,3-CH<sub>3</sub>),  
127.2 (s, C-4,5),  
170.2 (s, C-2),  
207.5 (s, CO).

**IR (THF)**  $\bar{\nu} =$  2044 (s, CO), 1960 (s, CO), 1928 (vs, CO).

**102A:** C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub>, M = 927.86 g/mol

**102B:** C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ru, M = 337.30 g/mol

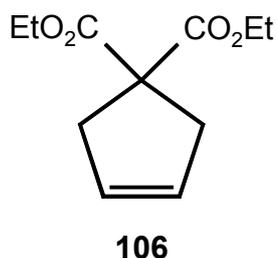
## 5.4 Katalytische Reaktionen

### 5.4.1 Ringschlußmetathese

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das jeweilige  $\alpha,\omega$ -Dien (0.20 mmol) wird mit 4 bzw. 5 mol-% des Katalysators in 1 mL Hexadeuterobenzol 24 Stunden auf 60 °C erhitzt. Das Verhältnis von Produkt (Cycloalken) zu Edukt ( $\alpha,\omega$ -Dien) wird  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Integration der allylischen Methylenpeaks bestimmt. Zusätzlich wird die Probe mittels GC-MS analysiert.

#### 5.4.1.1 Umsetzung mit Diallylmalonsäurediethylester (105)



**Ansatz:** 48.4  $\mu\text{L}$  (48.1 mg, 0.20 mmol) Diallylmalonsäurediethylester (105)

• *Variante 1:*

**Katalysator:** 5.0 mg (8  $\mu\text{mol}$ ) Benzyliden-dichloro-bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)ruthenium(II) (96)

**Umsetzung:** 67 %

- *Variante 2:*

**Katalysator:** 5.8 mg (8  $\mu\text{mol}$ ) Dichloro-bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)-ruthenium(II) (**99**)

**Umsetzung:** 21 %

- *Variante 3:*

**Katalysator:** 5.8 mg (8  $\mu\text{mol}$ ) Benzyliden-dichloro-tricyclohexylphosphan-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)ruthenium(II) (**97**)

**Umsetzung:** 38 %

- *Variante 4:*

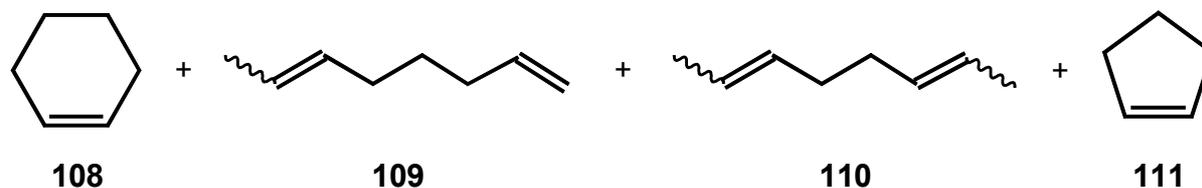
**Katalysator:** 3.4 mg (8  $\mu\text{mol}$ ) Dichloro(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methylbenzol)ruthenium(II) (**93a**)

**Umsetzung:** 0 %

**GC-MS:**  $m/z = 212$  (24) [ $\text{M}^+$ ],  $66$  (87) [ $\text{M}^+ - (2\text{CO}_2\text{Et})$ ].

**$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , M = 212.25 g/mol**

## 5.4.1.2 Umsetzung mit 1,7-Octadien (107)



Die Reaktion wird analog der allgemeinen Versuchsvorschrift durchgeführt. Im Falle von Katalysator **96** (Variante 1) kann die Produktverteilung nicht eindeutig  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt werden. Für die GC-MS-Analyse wird anstelle von Hexadeuterobenzol *o*-Xylol verwendet, um eine Überlagerung der Peaks von Edukt, Produkt(en) und Lösungsmittel zu vermeiden

**Ansatz:** 29.5  $\mu\text{L}$  (22.0 mg, 0.20 mmol) 1,7-Octadien (**107**)

- *Variante 1:*

**Katalysator:** 5.0 mg (8  $\mu\text{mol}$ ) Benzyliden-dichloro-bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)ruthenium(II) (**96**)

**Umsetzung:** 95 %

**Produktverteilung:**

Cyclohexen ( <b>108</b> )	36 %
1,6-Octadien ( <b>109</b> )	insgesamt 21 % für zwei Isomere
2,6-Octadien ( <b>110</b> )	insgesamt 37 % für drei Isomere
Cyclopenten ( <b>111</b> )	1 %

- **Variante 2:**

**Katalysator:** 5.0 mg (8  $\mu$ mol) Benzyliden-dichloro-tricyclohexylphosphan-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)ruthenium(II) (**97**)

**Umsetzung:** 69 %

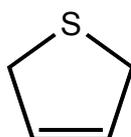
**Produktverteilung:**

Cyclohexen ( <b>108</b> )	69 %
1,6-Octadien ( <b>109</b> )	0 %
2,6-Octadien ( <b>110</b> )	0 %
Cyclopenten ( <b>111</b> )	0 %

**GC-MS:** **50:**  $m/z = 82$  (40) [ $M^+$ ].

**C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, M = 82.15 g/mol**

#### 5.4.1.3 Umsetzung mit Diallylsulfid (**112**)



**113**

**Ansatz:** 25.7  $\mu$ L (22.8 mg, 0.20 mmol) Diallylsulfid (**112**)

- *Variante 1:*

**Katalysator:** 6.2 mg (10  $\mu\text{mol}$ ) Benzyliden-dichloro-bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)ruthenium(II) (**96**)

**Umsetzung:** 69 %

- *Variante 2:*

**Katalysator:** 7.2 mg (10  $\mu\text{mol}$ ) Dichloro-bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**99**)

**Umsetzung:** 9 %

- *Variante 3:*

**Katalysator:** 7.2 mg (10  $\mu\text{mol}$ ) Benzyliden-dichloro-tricyclohexylphosphan-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)ruthenium(II) (**97**)

**Umsetzung:** 7 %

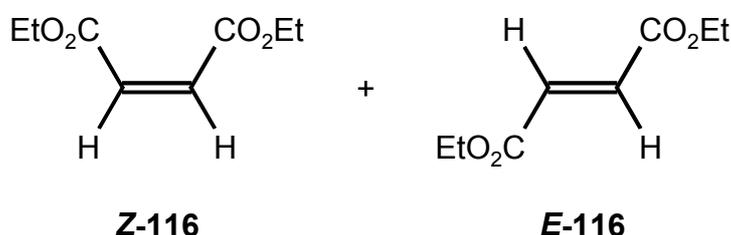
**GC-MS:**  $m/z = 86$  (78) [ $\text{M}^+$ ].

**$\text{C}_4\text{H}_6\text{S}$ , M = 86.15 g/mol**

### 5.4.2 Alkensynthese durch Umsetzung mit Diazoessigsäureethylester (103)

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 21.0  $\mu\text{L}$  (22.8 mg, 0.2 mmol) Diazoessigsäureethylester (**103**) in 1 mL Dideuterodichlormethan wird bei 25 °C 2  $\mu\text{mol}$  (1 mol-%) des Katalysators gegeben. Nach 30 Minuten wird mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC-MS der Umsatz und das Isomerenverhältnis (*Z* / *E*) bestimmt.



- *Variante 1:*

**Katalysator:** 1.4 mg (10  $\mu\text{mol}$ ) Dichloro-bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)-ruthenium(II) (**99**)

**Umsetzung:** 58 %

**Produktverteilung:** Maleinsäurediethylester (**Z-116**) 55 %  
Fumarsäurediethylester (**E-116**) 3 %

- *Variante 2:*

**Katalysator:** 1.4 mg (2  $\mu\text{mol}$ ) Benzyliden-dichloro-tricyclohexylphosphan-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)ruthenium(II) (**97**)

**Umsetzung:** 100 %

**Produktverteilung:** Maleinsäurediethylester (**Z-116**) 94 %  
Fumarsäurediethylester (**E-116**) 6 %

• *Variante 3:*

**Katalysator:** 0.9 mg (2  $\mu$ mol) Dichloro(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methylbenzol)ruthenium(II) (**93a**)

**Umsetzung:** 28 %

**Produktverteilung:** Maleinsäurediethylester (**Z-116**) 25 %  
Fumarsäurediethylester (**E-116**) 3 %

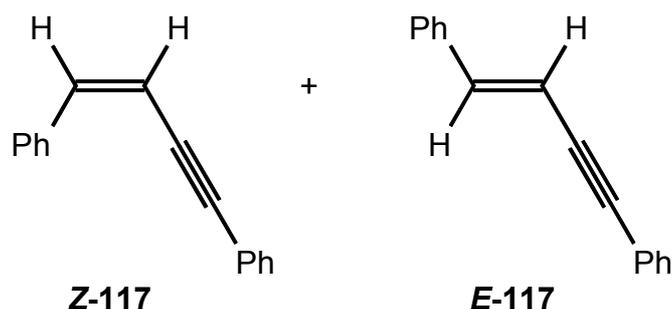
**GC-MS:**  $m/z = 143 [M^+ - C_2H_5]$ ,  $82 [M^+ - 2(OC_2H_5)]$ ,  $45 [(OC_2H_5)^+]$ .

**C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, M = 172.18 g/mol**

### 5.4.3 Dimerisierung von Phenylacetylen (**104**)

**Allgemeine Arbeitsvorschrift:**

In einem Druckschlenkrohr werden 21.9  $\mu$ L (20.4 mg, 0.2 mmol) Phenylacetylen (**104**) und 2  $\mu$ mol (1 mol-%) Katalysator in 1 mL Octadeuterotoluol gelöst und unter Rühren auf 105 °C erhitzt. Die Bestimmung des Umsetzungsgrades sowie des Isomerenverhältnisses (*Z* / *E*) erfolgt sowohl <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch als auch mittels GC-MS.



- *Variante 1:*

**Katalysator:** 1.4 mg (2  $\mu\text{mol}$ ) Benzyliden-dichloro-tricyclohexylphosphan-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)ruthenium(II) (**97**)

**Reaktionsdauer:** 24 h

**Umsetzung:** 40 %

**Produktverteilung:**

(Z)-1,4-Diphenylbut-1-en-3-in ( <b>Z-117</b> )	37 %
(E)-1,4-Diphenylbut-1-en-3-in ( <b>E-117</b> )	3 %

- *Variante 2:*

**Katalysator:** 0.9 mg (2  $\mu\text{mol}$ ) Dichloro(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)( $\eta^6$ -1-isopropyl-4-methylbenzol)ruthenium(II) (**93a**)

**Reaktionsdauer:** 96 h

**Umsetzung:** 11 %

**Produktverteilung:**

(Z)-1,4-Diphenylbut-1-en-3-in ( <b>Z-117</b> )	4 %
(E)-1,4-Diphenylbut-1-en-3-in ( <b>E-117</b> )	7 %

GC-MS:  $m/z = 204 [M^+], 203 [M^+-H], 101 [(C_2Ph)^+]$ .

$C_{16}H_{12}$ ,  $M = 204.27$  g/mol

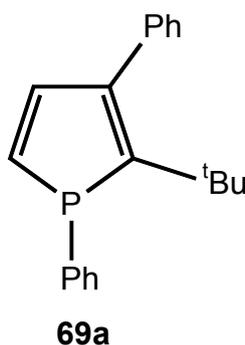
## 5.5 Synthese und Reaktivität der 1*H*-Phosphole 69 und der 1*H*-Phosphirene 37

### 5.5.1 Darstellung der 1*H*-Phosphole 69 und 127

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Druckschlenkrohr werden zu einer Toluol-Lösung von Dichlorobis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**3a**) vier Äquivalente des jeweiligen Phosphaalkins **25** gegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch bei 70 °C vier Stunden rühren und entfernt anschließend alle flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar, 25 °C). Der Rückstand wird in *n*-Pentan aufgenommen und säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgearbeitet (Säulenlänge: mindestens 20 cm, Durchmesser 2 - 2.5 cm). Die erste Fraktion enthält das entsprechende Phosphol, das durch Abziehen des Lösungsmittels erhalten wird. Im Falle der Phosphole **69c,d** kann das Produkt nur angereichert werden, d.h. das Nebenprodukt Triphenylphosphan (**145**) kann nicht vollständig abgetrennt werden.

#### 5.5.1.1 2-*tert*-Butyl-1,3-diphenyl-1*H*-phosphol (69a)



**Synthese nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:**

**Ansatz:** 183 mg (0.21 mmol) Dichloro-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**3a**)  
84 mg (0.84 mmol) 2,2-Dimethylpropylidinphosphan (**25a**)  
25 mL Toluol

**Ausbeute:** 24 mg (39 %, bezogen auf **3a**) blaßgelbes Öl

**Synthese ausgehend von Dibromo-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**124**)**

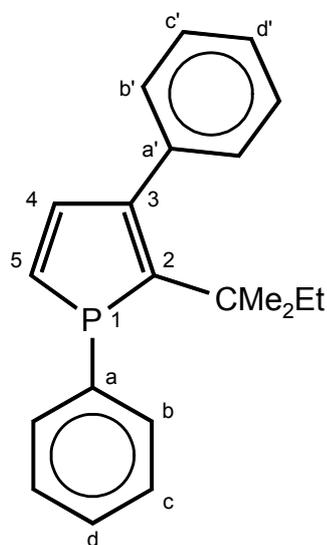
Die Synthese erfolgt im wesentlichen analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift. Allerdings wird Dibromo-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**124**) anstelle des Dichloro-Komplexes (**3a**) als Edukt eingesetzt.

**Ansatz:** 228 mg (0.23 mmol) Dibromo-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**124**)  
92 mg (0.92 mmol) 2,2-Dimethylpropylidinphosphan (**25a**)  
12 mL Toluol

**Ausbeute:** 14 mg (21 %, bezogen auf **124**) blaßgelbes Öl

**Elementaranalyse:** C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>P, M = 292.36 g/mol  
ber.: C 82.17 H 7.24  
gef.: C 80.77 H 7.46

Übrige analytische Daten (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR, MS) siehe Literatur.<sup>[77]</sup>

5.5.1.2 2-(1,1-Dimethylpropyl)-1,3-diphenyl-1*H*-phosphol (69b)**69b**

**Ansatz:** 2.440 g (2.75 mmol) Dichloro-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**3a**)  
 1.255 g (11.00 mmol) 2,2-Dimethylbutylidinphosphan (**25b**)  
 120 mL Toluol

**Ausbeute:** 0.303 g (36 %, bezogen auf **3a**) hellbraunes Öl

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 16.3$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.76$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
 1.12 (br, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Et}$ ),  
 1.40 (q, br,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
 6.64 (dd,  $^2J_{\text{P,H}} = 36.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 1H, H-5),  
 6.71 (dd,  $^3J_{\text{P,H}} = 13.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 1H, H-4),  
 7.00 - 7.55 (m, 10H, Phenyl-H).

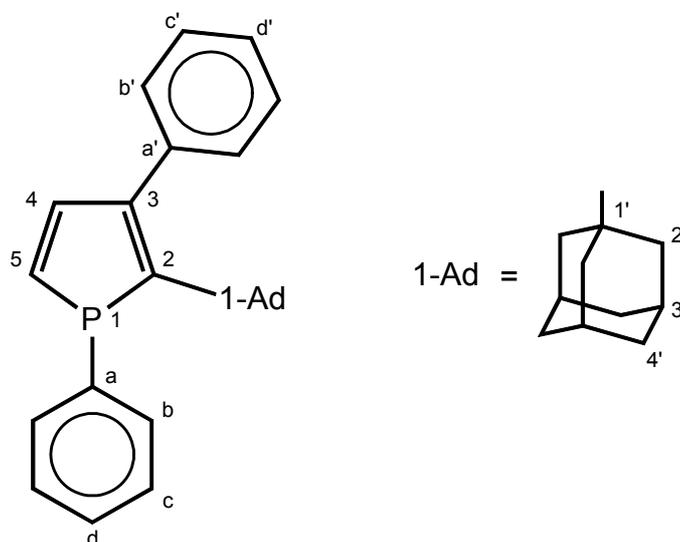
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta =$  9.4 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
 30.3 (br,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{Et}$ ),  
 30.8 (br,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{Et}$ ),  
 36.3 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 4.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
 39.7 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 13.8$  Hz,  $\text{CMe}_2\text{Et}$ ),  
 126.8 (s, C-d'),  
 127.8 (s, C-c'),  
 128.3 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 8.2$  Hz, C-c),  
 128.6 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.1$  Hz, C-b'),  
 129.5 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.1$  Hz, C-d),  
 131.4 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 10.3$  Hz, C-a),  
 132.5 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 1.4$  Hz, C-5),  
 134.5 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 20.0$  Hz, C-b),  
 141.6 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 4.1$  Hz, C-a'),  
 142.9 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 6.9$  Hz, C-4),  
 146.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 13.1$  Hz, C-3),  
 155.8 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 11.1$  Hz, C-2).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z =$  306 (16) [ $\text{M}^+$ ], 291 (6) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 277 (59) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ],  
 236 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CMe}_2\text{Et} + \text{H}$ ], 235 (14) [ $\text{M}^+ - \text{CMe}_2\text{Et}$ ], 152  
 (9) [ $\text{M}^+ - 2\text{Ph}$ ], 77 (6) [ $\text{Ph}^+$ ], 71 (13) [ $(\text{EtMe}_2\text{C})^+$ ].

**IR (Film):**  $\bar{\nu} =$  3069 (s, CH), 3053 (s, CH), 3023 (m, CH), 2962 (vs, CH),  
 2874 (s, CH), 1601 (m, C=C), 1584 (m), 1492 (s), 1480  
 (s), 1460 (s), 1434 (vs, P-Ph), 1383 (m), 1375 (m), 1360  
 (m), 1199 (w), 1092 (m), 1070 (m), 1025 (m), 1000 (m),  
 839 (m), 759 (s), 742 (vs), 696 (vs), 663 (m), 640 (m).

**HRMS:** ber.: 306.1537      gef.: 306.1531

**$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{P}$ ,  $M = 306.39$  g/mol**

5.5.1.3 2-(1-Adamantyl)-1,3-diphenyl-1*H*-phosphol (**69c**)**69c**

**Ansatz:** 415 mg (0.47 mmol) Dichloro-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**3a**)  
 331 mg (1.18 mmol) (1-Adamantyl)methylidiphosphan (**25c**)  
 30 mL Toluol

**Ausbeute:** 141 mg gelber Feststoff,  
 Gemisch aus 59 (Massen-) % Phosphol **69c** und 41 %  
 Triphenylphosphan (**145**)  
 (stöchiometrisches Verhältnis **69c** / **145** = 1:1)  
 ⇒ 83 mg (23 %, bezogen auf **3a**) "reines" Phosphol **69c**

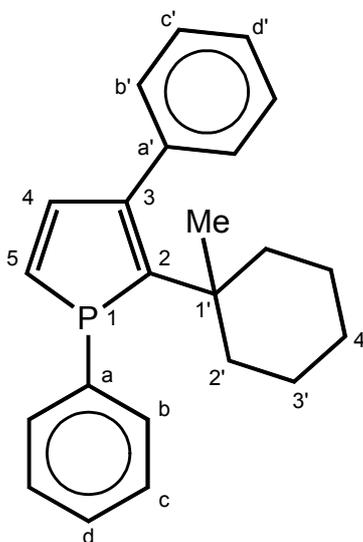
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.8$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.30 - 2.05$  (m, 15H, Adamantyl-H),  
 6.64 - 6.75 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H, H-4 und H-5),  
 7.02 - 7.80 (m, 10H, Phenyl-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta =$  28.4 (s, C-3'),  
37.0 (s, C-4'),  
39.4 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 14.2$  Hz, C-1'),  
44.8 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 8.3$  Hz, C-2'),  
127.3 (s, C-d'),  
128.4 (s, C-c'),  
128.8 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 9.1$  Hz, C-c),  
129.1 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 1.7$  Hz, C-b'),  
130.0 (s, C-d),  
132.1 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 9.2$  Hz, C-a),  
133.1 (s, C-5),  
134.8 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 20.0$  Hz, C-b),  
142.3 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 5.0$  Hz, C-a'),  
143.4 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 6.7$  Hz, C-4),  
146.5 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 12.5$  Hz, C-3),  
158.2 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 9.2$  Hz, C-2).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z = 370$  (19) [ $\text{M}^+$ ], 294 (3) [ $\text{M}^+ - \text{Ph} + \text{H}$ ], 235 (2) [ $\text{M}^+ - (1\text{-Ad})$ ],  
135 (100) [(1-Ad) $^+$ ], 77 (7) [ $\text{Ph}^+$ ].

**$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{P}$ ,  $M = 370.48$  g/mol**

5.5.1.4 2-(1-Methylcyclohexyl)-1,3-diphenyl-1*H*-phosphol (**69d**)**69d**

**Ansatz:** 319 mg (0.36 mmol) Dichloro-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**3a**)  
 202 mg (1.44 mmol) (1-Methylcyclohexyl)methylidiphosphan (**25d**)  
 40 mL Toluol

**Ausbeute:** 32 mg schwach gelbes Öl,  
 Gemisch aus 84 (Massen-) % Phosphol **69d** und 16 %  
 Triphenylphosphan (**145**)  
 (stöchiometrisches Verhältnis **69d** / **145** = 8:2)  
 ⇒ 27 mg (22 %, bezogen auf **3a**) "reines" Phosphol **69d**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.5$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.13$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  
 1.12 - 1.67 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ , Cyclohexyl),  
 6.68 (dd,  $^2J_{\text{P,H}} = 36.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 1H, H-5),  
 6.75 (dd,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 1H, H-4),  
 7.05 - 7.56 (m, 10H, Phenyl-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta =$  23.1 (s,  $\text{CH}_3$ ),  
26.4 (s, C-3'),  
28.9 (s, br, C-4'),  
40.3 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 13.3$  Hz, C-2'),  
41.0 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 14.1$  Hz, C-1'),  
127.1 (s, C-d'),  
128.2 (s, C-c'),  
128.8 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 8.6$  Hz, C-c),  
129.1 (s, br, C-b'),  
130.0 (s, C-d),  
131.9 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 11.0$  Hz, C-a),  
132.4 (s, C-5),  
134.9 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 20.4$  Hz, C-b),  
142.3 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 4.7$  Hz, C-a'),  
143.7 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 7.0$  Hz, C-4),  
146.5 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 11.7$  Hz, C-3),  
158.0 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 12.5$  Hz, C-2).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z = 332$  (14) [ $\text{M}^+$ ], 317 (4) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 236 (100) [ $\text{M}^+ - \text{MecHex} + \text{H}$ ], 235 (18) [ $\text{M}^+ - \text{MecHex}$ ], 178 (15) [ $\text{M}^+ - 2\text{Ph}$ ], 97 (60) [( $\text{MecHex}$ ) $^+$ ], 77 (6) [ $\text{Ph}^+$ ].

**$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{P}$ ,  $M = 332.43$  g/mol**



**MS (EI, 70 eV):**  $m/z = 230$  (13) [ $M^+$ ], 215 (12) [ $M^+ - CH_3$ ], 174 (49) [ $M^+ - tBu + H$ ],  
77 (3) [ $Ph^+$ ], 57 (59) [ $tBu^+$ ].

**IR ( $CH_2Cl_2$ ):**  $\bar{\nu} = 2959$  (vs, CH), 2865 (m, CH), 1700 (w, C=C), 1653 (w,  
C=C), 1465 (m), 1392 (w), 1362 (s), 1199 (m), 906 (w),  
789 (w), 534 (w).

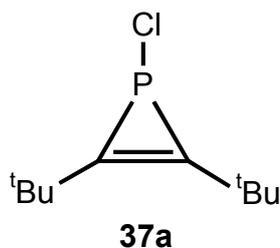
$C_{15}H_{19}P$ ,  $M = 230.29$  g/mol

## 5.5.2 Darstellung der 1-Chlor-1*H*-phosphirene 37a,b

### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Bei 0 °C wird eine Dichlormethan-Lösung des Rutheniumvinylcarben-Komplexes **3a** mit einem Überschuß an Phosphaalkin **25a** bzw. **25b** versetzt. Man läßt über Nacht rühren und das Reaktionsgemisch auf 25 °C auftauen. Nach 14 Stunden werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) entfernt. Man suspendiert den dunkelbraunen Rückstand in *n*-Pentan und filtriert über eine D3-Glasfritte ab, wobei man mit *n*-Pentan nachspült. Das aus dem Filtrat nach Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum erhaltene Gemisch wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

### 5.5.2.1 2,3-Di-*tert*-butyl-1-chlor-1*H*-phosphiren (37a)



**Ansatz:** 469 mg (0.53 mmol) Dichloro-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**3a**)  
318 mg (3.18 mmol) 2,2-Dimethylpropylidinphosphan (**25a**)  
30 mL Dichlormethan

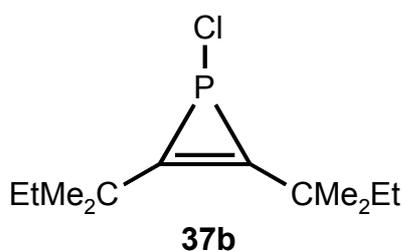
**Ausbeute:** 26 mg (8 %, bezogen auf **25a**) farbloses Öl

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z = 204$  (8)  $[M^+]$ , 169 (100)  $[M^+ - Cl]$ , 69 (13)  $[(^tBuC)^+]$ , 57 (86)  $[^tBu^+]$ , 55 (12)  $[M^+ - Cl - (^tBu)]$ .

**C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ClP, M = 204.68 g/mol**

Übrige analytische Daten (Siedepunkt, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR, Elementaranalyse) siehe Literatur.<sup>[58b]</sup>

#### 5.5.2.2 1-Chlor-2,3-di(1,1-dimethylpropyl)-1H-phosphiren (**37b**)



**Ansatz:** 1.425 g (1.60 mmol) Dichloro-bis(triphenylphosphan)(3,3-diphenyl-prop-2-enyliden)ruthenium(II) (**3a**)  
1.096 g (9.60 mmol) 2,2-Dimethylbutylidinphosphan (**25b**)  
90 mL Dichlormethan

**Ausbeute:** 0.103 g (9 %, bezogen auf **25b**) schwach gelbes Öl

**Siedepunkt:** 115 - 120 °C / 10<sup>-3</sup> mbar (Kugelrohr)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -67.9$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.76$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
1.22 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{Et}$ ),  
1.24 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{Et}$ ),  
1.40 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

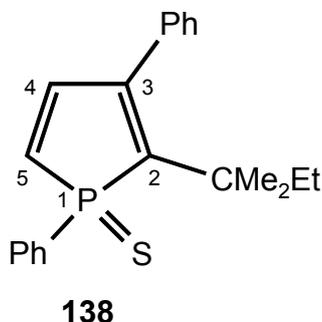
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.6$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
27.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{Et}$ ),  
27.4 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 2.3$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{Et}$ ),  
35.0 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
37.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 4.7$  Hz,  $\text{CMe}_2\text{Et}$ ),  
145.7 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 67.8$  Hz,  $=\text{CCMe}_2\text{Et}$ ).

MS (EI, 70 eV):  $m/z = 232$  (36) [ $\text{M}^+$ ], 217 (19) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 197 (31) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ],  
71 (100) [ $(\text{EtMe}_2\text{C})^+$ ], 55 (14) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - 2(\text{EtMe}_2\text{C})$ ].

Elementaranalyse:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClP}$ ,  $M = 232.74$  g/mol  
ber.: C 61.19 H 9.53  
gef.: C 61.07 H 9.49

### 5.5.3 Umsetzung des 1*H*-Phosphols **69b** mit Schwefel

#### 2-(1,1-Dimethylpropyl)-1,3-diphenyl- $\lambda^5$ -1*H*-phosphol-1-sulfid (**138**)



Zu einer Lösung von 150 mg (0.49 mmol) des 1*H*-Phosphols **69b** in 20 mL Toluol gibt man einen Überschuß an Schwefel (S<sub>8</sub>, 17 mg, 0.54 mmol) sowie eine geringe Menge an Triethylamin (6.8  $\mu$ L, 5 mg, 0.05 mmol). Man läßt 12 Tage bei 25 °C rühren und entfernt dann alle flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel (Säulenlänge: 15 cm, Durchmesser: 2 cm) liefert mit *n*-Pentan zunächst überschüssigen Schwefel. Mit einem *n*-Pentan/Diethylether-Gemisch (3:2) eluiert man schließlich eine gelbe Fraktion des Sulfids **138**. Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches erhält man **138** in Form eines gelben Öls.

**Ausbeute:** 154 mg (93 %, bezogen auf **69b**) gelbes Öl

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 59.3$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta =$  0.74 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  
 1.04 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)Et),  
 1.29 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)Et),  
 1.36 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 1H, C(H)(H)CH<sub>3</sub>),  
 1.51 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 1H, C(H)(H)CH<sub>3</sub>),  
 6.37 (dd,  $^2J_{\text{P,H}} = 32.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 1H, H-5),  
 6.81 (dd,  $^3J_{\text{P,H}} = 42.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 1H, H-4),  
 7.41 - 7.68 (m, 8H, Phenyl-H),  
 8.08 - 8.16 (m, 2H, Phenyl-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta =$  9.6 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
28.5 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 5.4$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{Et}$ ),  
30.4 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 3.8$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{Et}$ ),  
35.6 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 3.8$  Hz,  $\text{CMe}_2\text{Et}$ ),  
40.9 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 10.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
128.0 (s, Phenyl-CH),  
128.2 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 71.5$  Hz, *ipso*-C, P-Ph),  
128.3 (s, Phenyl-CH),  
128.9 (s, Phenyl-CH),  
129.0 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 78.2$  Hz, C-5),  
129.3 (d,  $J_{\text{P,C}} = 12.3$  Hz, Phenyl-CH),  
130.9 (d,  $J_{\text{P,C}} = 11.5$  Hz, Phenyl-CH),  
132.2 (d,  $J_{\text{P,C}} = 3.1$  Hz, Phenyl-CH),  
139.8 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 17.6$  Hz, *ipso*-C, Phenyl),  
146.2 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 68.2$  Hz, C-2),  
146.6 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 15.3$  Hz, C-4),  
148.4 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 29.1$  Hz, C-3).

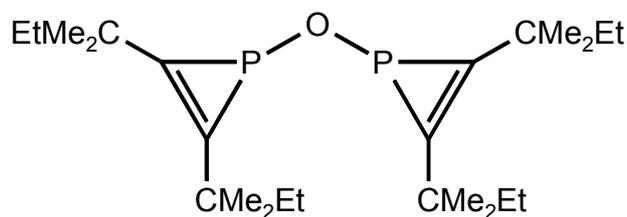
MS (CI, 120 eV):  $m/z = 339$  (100) [ $\text{M}^+\text{+H}$ ].

IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\bar{\nu} =$  2967 (m, CH), 1486 (m), 1437 (s, P-Ph), 1261 (m, P=S),  
1097 (s), 1022 (m), 713 (m), 702 (s), 690 (vs), 643 (m),  
697 (w), 559 (w), 483 (w).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{PS}$ ,  $M = 338.46$  g/mol

### 5.5.4 Hydrolyse des 1*H*-Phosphirens **37b**

#### Bis[2,3-di(1,1-dimethylpropyl)-1*H*-phosphirenyl]oxid (**139**)



**139**

Eine Lösung von 53 mg (0.23 mmol) des 1*H*-Phosphirens **37b** in 6 mL nassem Diethylether wird mit 65  $\mu$ L (47 mg, 0.46 mmol) Triethylamin versetzt. Man läßt 24 Stunden lang bei 25 °C rühren und entfernt dann alle flüchtigen Komponenten im Vakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Rückstandes über Aluminiumoxid (Säulenlänge: 6 cm, Durchmesser: 1.5 cm) eluiert man mit *n*-Pentan den Bisphosphirenylether **139**.

**Ausbeute:** 32 mg (68 %, bezogen auf **37b**) schwach gelber, öliges Feststoff

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -88.0$  (s).

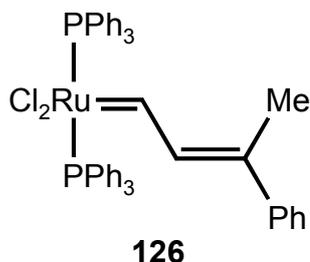
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.92$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
 1.29 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{Et}$ ),  
 1.32 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{Et}$ ),  
 1.68 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z = 410$  (1) [ $\text{M}^+$ ], 245 (100) [ $\text{M}^+ - \{(\text{EtMe}_2\text{C})_2\text{C}_2\} + \text{H}$ ], 197 (38) [ $\{(\text{EtMe}_2\text{C})_2\text{C}_2\}\text{P}^+$ ], 71 (6) [ $(\text{EtMe}_2\text{C})^+$ ].

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{OP}_2$ ,  $M = 410.56$  g/mol

## 5.6 Umsetzung von Dichloro-tris(triphenylphosphan)ruthenium (1b) mit 3-Methyl-3-phenylcyclopropen (2b)

### Dichloro(3-phenyl-but-2-enyliden)-bis(triphenylphosphan)ruthenium(II) (126)



#### Verbesserte Arbeitsvorschrift:

3.500 g (3.65 mmol) Dichloro-tris(triphenylphosphan)ruthenium(II) (**1b**) und 0.553 g (4.02 mmol, 1.1 Äquiv.) 3-Methyl-3-phenylcyclopropen (**2b**) werden in Toluol 14 Stunden lang auf 55 °C erhitzt. Die Lösung wird dann im Vakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) auf wenige Milliliter eingengt. Durch langsames Zutropfen von 100 mL *n*-Pentan wird ein Feststoff ausgefällt, welcher filtriert und mit *n*-Pentan gewaschen wird. Der Frittenrückstand wird in 10 mL Toluol aufgenommen und erneut mit 100 mL *n*-Pentan versetzt. Diese Reinigungsprozedur wird zweimal wiederholt. Nach abschließendem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man **126** in Form eines olivgrünen Pulvers.

**Ausbeute:** 2.103 g (70 %, bezogen auf **1b**) olivgrünes Pulver

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta =$  18.4 (s,  $\text{CH}_3$ ),  
 126.1 - 135.0 (Phenyl-CH, Phenyl-C und  $\text{CH}=\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{Ph}$ ),  
 142.9 (s, *ipso*-C, Phenyl),  
 150.0 (t,  $^3J_{\text{P,C}} = 11.3$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{C}(\text{Me})\text{Ph}$ ),  
 286.2 ("s" <sup>a)</sup>, Ru=CH).

<sup>a)</sup> Das Signal ist nur unzureichend aufgelöst. Wegen einer möglichen heteronuclearen Kopplung zu den beiden Phosphoratomen könnte es sich auch um ein Triplett handeln.

**IR (CCl<sub>4</sub>):**  $\bar{\nu}$  = 3059 (m, CH), 1967 (w), 1652 (w, C=C), 1576 (m, C=C),  
1483 (m), 1435 (s, P-Ph), 1262 (m), 1192 (m), 1092 (s),  
746 (s), 696 (s).

**C<sub>46</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru, M = 826.75 g/mol**

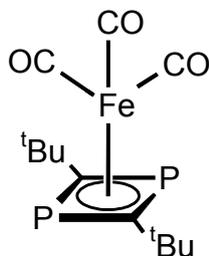
Übrige analytische Daten (Zersetzungspunkt, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>1</sup>H-NMR, Elementaranalyse) siehe Literatur.<sup>[77]</sup>

## 5.7 Umsetzung von Carbonylkomplexen der 8. Gruppe mit Phosphaalkinen

### 5.7.1 Umsetzung von Dodecacarbonyltrieisen (80) mit den Phosphaalkinen 25

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Handelsübliches Dodecacarbonyltrieisen(0) (**80**), welches mit 5 - 10 % Methanol stabilisiert ist, wird in ein Druckschlenkrohr gegeben und zwecks Entfernung des Alkohols im Vakuum ( $1 \cdot 10^{-2}$  mbar) getrocknet. Man bestimmt dann die Masse des Eisencarbonyls **80** und gibt das Lösungsmittel (Chloroform oder Toluol) sowie einen großen Überschuss an Phosphaalkin **25a** bzw. **25b** zu. Die dunkelgrüne Suspension wird einige Stunden lang erhitzt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Man läßt auf 25 °C abkühlen und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ( $10^{-3}$  mbar). Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Rückstandes an Kieselgel (Säulenlänge: 30 cm, Durchmesser: 2 cm) erhält man mit *n*-Pentan zuerst eine gelbe Fraktion, aus welcher durch Abziehen des Lösungsmittels der jeweilige 1,3-Diphosphetkomplex **56a,b** als gelbes Öl gewonnen werden kann. (Durch Abkühlung auf 0 °C können daraus die entsprechenden gelben Kristalle erhalten werden.) Mit weiterem *n*-Pentan als Fließmittel eluiert man in der Folge weitere Fraktionen, welche bislang nicht identifizierbare Produkte enthalten.

**5.7.1.1 Umsetzung mit *tert*-Butylphosphaalkin (25a)****( $\eta^4$ -2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphacyclobutadien)tricarbonylisen(0) (56a)****56a**

**Ansatz:** 509 mg (1.01 mmol) Dodecacarbonyltriisen(0) (**80**)  
607 mg (6.06 mmol) 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (**25a**)  
60 mL Chloroform

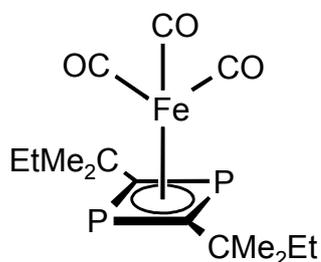
**Reaktionsbedingungen:** 60 °C, 13 h

**Ausbeute:** 163 mg (16 %, bezogen auf **80**) gelbe Kristalle

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\bar{\nu}$  = 2957 (m, CH), 2865 (w, CH), 2045 (vs, CO), 1981 (s, CO), 1473 (w), 1394 (w), 624 (w), 596 (m), 485 (w).

**C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>FeO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, M = 340.08 g/mol**

Übrige analytische Daten (Siedepunkt, Schmelzpunkt, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR, MS, Elementaranalyse) siehe Literatur.<sup>[70b]</sup>

5.7.1.2 Umsetzung mit *tert*-Pentylphosphaalkin (**25b**)Tricarbonyl[ $\eta^4$ -2,4-di(1,1-dimethylpropyl)-1,3-diphosphacyclobutadien]eisen(0) (**56b**)**56b**

**Ansatz:** 0.740 g (1.47 mmol) Dodecacarbonyltrieisen(0) (**80**)  
 2.013 g (17.64 mmol) 2,2-Dimethylbutylidindiphosphan (**25b**)  
 80 mL Toluol

**Reaktionsbedingungen:** 50 °C, 4 h

**Ausbeute:** 0.209 g (13 %, bezogen auf **80**) gelbe-orange Kristalle

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 60.6$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.77$  (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Et}$ ),  
 0.90 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
 1.24 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.8$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
 27.3 (t,  $^3J_{\text{P,C}} = 5.0$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Et}$ ),  
 37.3 (t,  $^2J_{\text{P,C}} = 6.1$  Hz,  $\text{CMe}_2\text{Et}$ ),  
 39.7 (t,  $^3J_{\text{P,C}} = 3.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
 112.4 (t,  $^1J_{\text{P,C}} = 57.1$  Hz, PCP),  
 214.5 (s, CO).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z = 368$  (12)  $[M^+]$ , 340 (17)  $[M^+-CO]$ , 312 (7)  $[M^+-2CO]$ , 284 (41)  $[M^+-3CO]$ , 228 (3)  $[\{(P\equiv CMe_2Et)_2\}^+]$ , 71 (11)  $[(EtMe_2C)^+]$ .

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\bar{\nu} = 2961$  (m, CH), 2076 (m, CO), 2043 (vs, CO), 1980 (s, CO), 1463 (w), 1387 (w), 1379 (w), 1365 (w), 1037 (m), 1011 (m), 809 (w), 624 (m), 612 (m), 590 (m), 514 (w).

**Elementaranalyse:** C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>FeO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, M = 368.13 g/mol  
ber.: C 48.94 H 6.02  
gef.: C 48.49 H 5.85

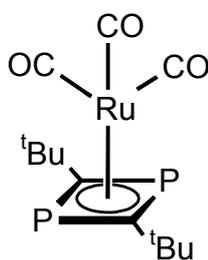
### 5.7.2 Umsetzung von Dodecacarbonyltriruthenium (76) mit den Phosphaalkinen 25

#### Modifizierte allgemeine Arbeitsvorschrift:

Dodecacarbonyltriruthenium(0) (**76**), neun Äquivalente Phosphaalkin **25a** bzw. **25b** und das entsprechende Lösungsmittel (Chloroform oder *n*-Hexan) werden in ein Druckschlenkrohr gegeben und 16 Stunden lang erhitzt. Während dieser Zeit beobachtet man einen Farbwechsel von orange nach dunkelrot. Man läßt die Lösung auf 25 °C abkühlen und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel (Säulenlänge: mindestens 25 cm, Durchmesser: 2 - 2.5 cm) unterzogen. Dabei trennt man mit *n*-Pentan zunächst eine schwach gelbe Fraktion ab, welche den Diphosphet-Komplex **140a** bzw. **140b** enthält. Nach einer gelben Zwischenfraktion eluiert man die Cluster **78** als intensiv gelbe Fraktion.

5.7.2.1 Umsetzung mit *tert*-Butylphosphaalkin (25a)

**Ansatz:** 200 mg (0.31 mmol) Dodecacarbonyltriruthenium(0) (76)  
 279 mg (2.79 mmol) 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (25a)  
 25 mL Chloroform

 $(\eta^4\text{-}2,4\text{-Di-}i\text{-tert-butyl-}1,3\text{-diphosphacyclobutadien})\text{tricarboxylruthenium(0)}$  (140a)**140a**

**Ausbeute:** 53 mg (15 %, bezogen auf 76) schwach gelber, öliges Feststoff

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 54.1$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.86$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

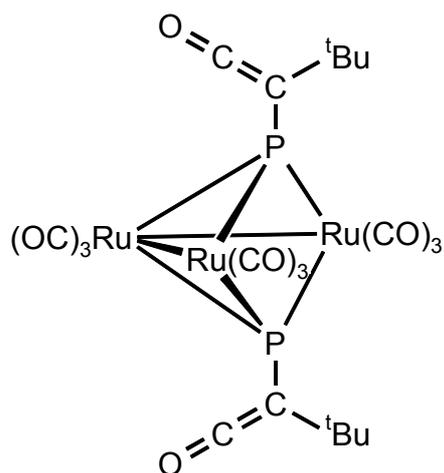
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 32.2$  (t,  $^3J_{\text{P,C}} = 4.4$  Hz,  $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ),  
 34.1 (t,  $^2J_{\text{P,C}} = 6.8$  Hz,  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ),  
 112.3 (t,  $^1J_{\text{P,C}} = 59.0$  Hz, PCP),  
 200.5 (s, CO).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z = 386$  (1) [ $\text{M}^+$ ], 330 (1) [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ], 402 (1) [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ], 169 (13) [ $\{\text{P}(\text{C}^t\text{Bu})_2\}^+$ ], 131 (3) [ $(\text{P}_2\text{C}^t\text{Bu})^+$ ], 69 (12) [ $(^t\text{BuC})^+$ ], 57 (1) [ $^t\text{Bu}^+$ ].

**IR ( $\text{CCl}_4$ ):**  $\bar{\nu} = 2961$  (m, CH), 2062 (vs, CO), 1996 (s, CO), 1261 (m), 1011 (w), 912 (w), 723 (w).

$C_{13}H_{18}O_3P_2Ru$ ,  $M = 385.30$  g/mol

### Darstellung des *nido*-Clusters 78a



**78a**

**Ausbeute:** 89 mg (35 %, bezogen auf 76) intensiv gelber Feststoff

**Schmelzpunkt:** 108 °C

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta =$  29.0 (s,  $C(\underline{C}H_3)_3$ ),  
 31.7 (s,  $\underline{C}(CH_3)_3$ ),  
 40.9 (s, br,  $\underline{C}=C=O$ ),  
 176.8 (s, br,  $C=\underline{C}=O$ ),  
 191.6 (t,  $^2J_{P,C} = 27.9$  Hz, CO),  
 196.8 (s, br, CO),  
 197.4 (t,  $^2J_{P,C} = 6.8$  Hz, CO).

**Elementaranalyse:**  $C_{21}H_{18}O_{11}P_2Ru_3$ ,  $M = 811.52$  g/mol

ber.: C 31.08 H 2.24

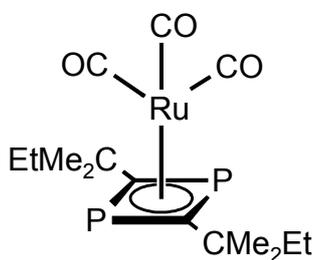
gef.: C 31.36 H 2.29

Übrige analytische Daten ( $^{31}P\{^1H\}$ - und  $^1H$ -NMR, MS, IR) siehe Literatur.<sup>[81]</sup>

5.7.2.2 Umsetzung mit *tert*-Pentylphosphaacetylen (**25b**)

**Ansatz:** 448 mg (0.70 mmol) Dodecacarbonyltriruthenium(0) (**76**)  
 719 mg (6.30 mmol) 2,2-Dimethylbutylidiphosphan (**25b**)  
 60 mL *n*-Hexan

Tricarbonyl[ $\eta^4$ -2,4-di(1,1-dimethylpropyl)-1,3-diphosphacyclobutadien]ruthenium(0)  
 (**140b**)

**140b**

**Ausbeute:** 95 mg (11 %, bezogen auf **76**) gelbes Öl

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 56.4$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.74$  (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Et}$ ),  
 0.92 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
 1.25 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

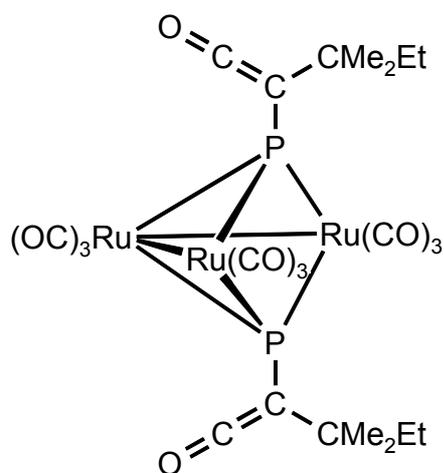
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.0$  (t,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
 28.0 (t,  $^3J_{\text{P,C}} = 6.6$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Et}$ ),  
 37.0 (t,  $^2J_{\text{P,C}} = 5.8$  Hz,  $\text{CMe}_2\text{Et}$ ),  
 39.5 (t,  $^3J_{\text{P,C}} = 3.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
 111.8 (t,  $^1J_{\text{P,C}} = 59.0$  Hz, PCP),  
 200.8 (t,  $^2J_{\text{P,C}} = 3.5$  Hz, CO).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z = 414$  (62)  $[M^+]$ , 386 (25),  $[M^+ - CO]$ , 358 (76)  $[M^+ - 2CO]$ ,  
330 (31)  $[M^+ - 3CO]$ .

**IR (CCl<sub>4</sub>):**  $\bar{\nu} = 2961$  (m, CH), 2061 (vs, CO), 1994 (vs, CO), 1652 (w),  
1458 (m), 1361 (w), 1261 (w), 1098 (w), 807 (w), 533 (m),  
457 (m).

**Elementaranalyse:** C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru, M = 413.36 g/mol  
ber.: C 43.59 H 5.36  
gef.: C 43.47 H 5.38

### Darstellung des *nido*-Clusters 78b



**78b**

**Ausbeute:** 265 mg (45 %, bezogen auf **76**) gelb-oranger Feststoff

**Schmelzpunkt:** 99 °C

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta = 188.3$  (s).

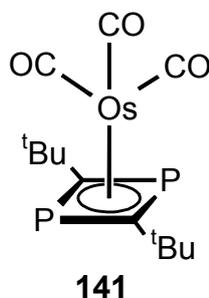
- $^1\text{H-NMR (C}_6\text{D}_6\text{):}$**   $\delta =$  0.84 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
1.13 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Et}$ ),  
1.45 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR (C}_6\text{D}_6\text{):}$**   $\delta =$  9.1 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
27.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Et}$ ),  
35.1 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
37.1 (s,  $\text{CMe}_2\text{Et}$ ),  
40.9 (s,  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ),  
178.3 (s,  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ),  
193.1 (t,  $^2J_{\text{P,C}} = 27.9$  Hz, CO),  
198.2 (s, CO),  
199.0 (t,  $^2J_{\text{P,C}} = 7.0$  Hz, CO).
- MS (EI, 70 eV):**  $m/z =$  842 (2) [ $\text{M}^+$ ], 814 (15) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 758 (3) [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ], 730 (28) [ $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ ], 702 (2) [ $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ ], 674 (11) [ $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ ], 646 (38) [ $\text{M}^+ - 7\text{CO}$ ], 618 (22) [ $\text{M}^+ - 8\text{CO}$ ], 590 (12) [ $\text{M}^+ - 9\text{CO}$ ], 562 (8) [ $\text{M}^+ - 10\text{CO}$ ], 534 (5) [ $\text{M}^+ - 11\text{CO}$ ], 71 (37) [ $(\text{EtMe}_2\text{C})^+$ ].
- IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\bar{\nu} =$  2969 (m, CH), 2105 (s, CO), 2090 (vs, CO), 2074 (s, CO), 2064 (vs, CO), 2041 (vs, CO), 2017 (vs, CO), 1999 (vs, CO), 1981 (m, sh, CO), 1461 (w), 1385 (w), 1264 (w), 1085 (w), 967 (w), 575 (m), 559 (m), 530 (s), 477 (w).
- Elementaranalyse:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Ru}_3$ ,  $M = 839.58$  g/mol  
ber.: C 32.90 H 2.64  
gef.: C 32.58 H 2.69

### 5.7.3 Umsetzung von Dodecacarbonyltriosmium (77) mit *tert*-Butylphosphaalkin (25a)

#### Modifizierte Arbeitsvorschrift:

Zu einer Suspension von 305 mg (0.34 mmol) Dodecacarbonyltriosmium(0) (77) in 30 mL Toluol gibt man einen Überschuß an *tert*-Butylphosphaalkin (25a; 204 mg, 2.04 mmol). Anschließend erhitzt man für 16 Stunden im Druckschlenkrohr bei 4 bar Argon-Überdruck auf 120 °C. Nach Abkühlen auf 25 °C werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) entfernt. Bei der anschließenden säulenchromatographischen Aufarbeitung (Säulenlänge: 25 cm, Durchmesser: 2.5 cm) trennt man mit *n*-Pentan zunächst eine farblose Fraktion ab, welche den Diphosphetkomplex 141 enthält. Mit dem gleichen Fließmittel eluiert man dann eine gelbe Fraktion, die nach Abziehen des *n*-Pentans im Ölpumpenvakuum den Cluster 79 als gelb-orangen öligen Feststoff liefert.

#### ( $\eta^4$ -2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphacyclobutadien)tricarbylosmium(0) (141)



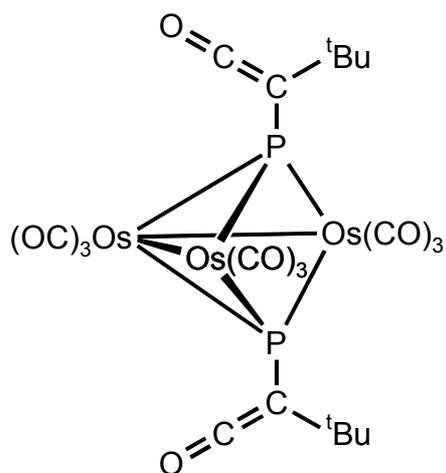
**Ausbeute:** 97 mg (20 %, bezogen auf 77) farbloser Feststoff

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33.4$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.92$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (<math>\text{C}_6\text{D}_6</math>):</b>	$\delta = 32.5$ (t, $^3J_{\text{P,C}} = 4.6$ Hz, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), $34.0$ (t, $^2J_{\text{P,C}} = 6.5$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), $102.5$ (t, $^1J_{\text{P,C}} = 59.0$ Hz, PCP), $179.5$ (t, $^2J_{\text{P,C}} = 3.8$ Hz, CO).
<b>MS (EI, 70 eV):</b>	$m/z = 476$ (100) [ $\text{M}^+$ ], $461$ (37) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], $431$ (18) [ $\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$ ], $420$ (41) [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ].
<b>IR (<math>\text{CCl}_4</math>):</b>	$\bar{\nu} = 2960$ (m, CH), $2062$ (vs, CO), $1998$ (s, CO), $1987$ (vs, CO), $1361$ (w), $1261$ (m), $1096$ (s), $1020$ (m), $807$ (s), $550$ (m), $467$ (m).
<b>Elementaranalyse:</b>	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{OsP}_2$ , $M = 474.43$ g/mol ber.: C 32.91 H 3.82 gef.: C 32.74 H 3.97
<b>HRMS:</b>	ber.: 476.0345 gef.: 476.0346

### Darstellung des *nido*-Clusters 79



**Ausbeute:** 104 mg (28 %, bezogen auf **77**) gelber öliges Feststoff

**Schmelzpunkt:** 96 °C

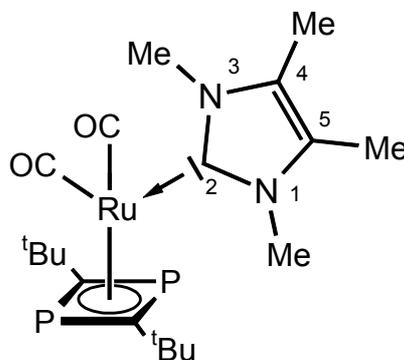
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  30.3 (s,  $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ),  
 32.7 (s,  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ),  
 35.2 (s, br,  $\underline{\text{C}}=\text{C}=\text{O}$ ),  
 175.9 (t,  $^2J_{\text{P,C}} = 6.9$  Hz, CO),  
 176.7 (s,  $\text{C}=\underline{\text{C}}=\text{O}$ ),  
 179.6 (t,  $^2J_{\text{P,C}} = 4.6$  Hz, CO),  
 180.3 (t,  $^2J_{\text{P,C}} = 26.5$  Hz, CO).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{11}\text{Os}_3\text{P}_2$ ,  $M = 1078.91$  g/mol

Übrige analytische Daten ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR, MS, IR) siehe Literatur.<sup>[81]</sup>

#### 5.7.4 Umsetzung des Rutheniumcarben-Komplexes **102** mit *tert*-Butylphosphaacetylen (**25a**)

( $\eta^4$ -2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphacyclobutadien)dicarbonyl(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)ruthenium(0) (**143**)



**143**

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 538 mg (0.58 mmol für **102A** bzw. 1.60 mmol für **102B**) **102** in 40 mL Toluol tropft man unter Rühren 480 mg (4.8 mmol) 2,2-Dimethylpropylidiphosphan (**25a**) zu und läßt mit Kältebad auf 25 °C auftauen. Nach insgesamt 12 Stunden werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in Diethylether aufgenommen, und die Suspension über eine mit ca. 4 cm Celite<sup>TM</sup> belegte Fritte abfiltriert, wobei man mehrmals mit Diethylether nachspült. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen roten Feststoff, welcher in ca. 4 mL Toluol gelöst wird. Unter starkem Rühren werden langsam 40 mL *n*-Pentan zugetropft. Das dabei ausfallende orange-rote Produkt **143** wird abfiltriert (Glasfritte D3), mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 569 mg (70 % bezogen auf **102A** bzw. 74 % bezogen auf **102B**)  
orange-roter Feststoff

**Schmelzpunkt:** 122 °C (Zersetzung)

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta = 41.1$  (s).

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta = 1.10$  (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  
1.41 (s, 6H, C-4,5-CH<sub>3</sub>),  
3.62 (s, 6H, N-1,3-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta = 10.2$  (s, C-4,5-CH<sub>3</sub>),  
32.4 (t, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.6 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  
34.5 (t, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.3 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  
38.3 (s, N-1,3-CH<sub>3</sub>),  
106.4 (t, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 55.2 Hz, PCP),  
126.5 (s, C-4,5),  
176.2 (s, C-2),  
209.5 (t, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.6 Hz, CO).

**IR (CCl<sub>4</sub>):**  $\bar{\nu} = 1976$  (vs, CO), 1924 (s, CO).

**C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru, M = 481.48 g/mol**

## 6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7542-7543.  
b) G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856-9857.  
c) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858-9859.  
d) Z. Wu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503-5511.  
e) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179-2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039.  
f) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.  
g) W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, S. C. Glander, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1169-1170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2039.  
h) A. Demonceau, A. W. Stumpf, E. Saive, A. F. Noels, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3127-3136.
- [2] a) R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907-915.  
b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158-165.  
c) J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11831-11845.  
d) R. R. Schrock, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1447-1454.  
e) M. A. Hillmeyer, W. R. Laredo, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6311-6316.
- [3] a) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124-2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036.  
b) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413-4450.  
c) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 371-388.  
d) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140-3172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3012.
- [4] a) E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1982**.

- b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.
- c) B. M. Trost, I. Fleming, *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon Press, New York, **1990**.
- d) E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon Press, New York, **1994**.
- [5] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
- [6] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195-200.
- [7] a) B. Mohr, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, *15*, 4317-4325.  
b) D. M. Lynn, S. Kanaoka, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 784-790.
- [8] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.
- [9] a) C. Grünwald, O. Gevert, J. Wolf, P. González-Herrero, H. Werner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1960-1962.  
b) J. Wolf, W. Stürer, C. Grünwald, O. Gevert, M. Laubender, H. Werner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1827-1834.  
c) J. Wolf, W. Stürer, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1165-1167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1125.  
d) T. R. Belderrain, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 4001-4003.  
e) T. E. Wilhelm, T. R. Belderrain, S. N. Brown, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 3867-3869.
- [10] J. Tsuji, S. Hashiguchi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2955-2958.
- [11] a) S. J. Miller, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5855-5856.  
b) A. S. K. Hashimi, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 195-199.  
c) S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9606-9614.
- [12] a) C. M. Huwe, O. C. Kiehl, S. Blechert, *Synlett* **1996**, 65-66.  
b) P. R. Hanson, O. S. Stoianova, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3297-3300.  
c) M. Trevitt, V. Gouverneur, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7333-7336.
- [13] a) S.-H. Kim, W. J. Zuercher, N. B. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1073-1081.  
b) J. S. Clark, J. G. Kettle, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 123-126.

- c) A. G. M. Barrett, S. P. D. Baugh, V. C. Gibson, M. R. Giles, E. L. Marshall, P. A. Procopiou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 155-156.
- [14] a) B. König, C. Horn, *Synlett* **1996**, 1013-1014.  
b) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3942-3943.  
c) F. P. J. T. Rutjes, H. E. Schoemaker, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 677-680.
- [15] a) N. A. Petasis, M. A. Patane, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5757-5821.  
b) K. Gerth, N. Bedorf, G. Höfle, H. Irschik, H. Reichenbach, *J. Antibiot.* **1996**, *49*, 560.  
c) Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 170-172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 166.  
d) D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Böhm, M. Cordes, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 543-544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 523.  
e) A. Fürstner, K. Langemann, *Synthesis* **1997**, 792-803.  
f) R. Roy, S. K. Das, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 519-529.
- [16] a) M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 257-259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 257.  
b) H. Katayama, T. Yoshida, F. Ozawa, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 203-206.  
c) Z. Wu, A. D. Benedicto, R. H. Grubbs, *Makromolekules* **1993**, *26*, 4975-4977.
- [17] a) C. S. Yi, N. Liu, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **1997**, *16*, 3910-3913.  
b) C. S. Yi, J. R. Torres-Lubian, N. Liu, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *Organometallics* **1998**, *17*, 1257-1259.
- [18] O. Brümmer, A. Rückert, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 441-446.
- [19] a) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791-794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725.  
b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2257-2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.  
c) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.  
d) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.
- [20] a) H.-W. Wanzlick, H. J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493.  
b) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [21] a) D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. J. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518-2519.

- b) H. E. Winberg, J. E. Garnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055-2056.
- c) N. Wiberg, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 809-823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 766.
- [22] a) M. K. Denk, A. Thandani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2719-2721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2607.
- b) M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057-2060.
- [23] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [24] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027-11028.
- [25] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211-1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121.
- [26] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- [27] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Meder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119-1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021.
- [28] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602-2605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.
- b) W. A. Herrmann, C. P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93-96.
- [29] M. F. Lappert in *Transition Metal Chemistry* (Hrsg.: A. Müller, E. Diemann), Verlag Chemie, Weinheim, **1981**.
- [30] a) J. E. Hill, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 293-300.
- b) M. F. Lappert, R. K. Maskell, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 217-228.
- c) W. A. Herrmann, L. J. Goßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980-2982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2805.
- [31] W. Baratta, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 489-493.
- [32] L. Jafarpour, J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 3760-3763.
- [33] B. Çetinkaya, I. Özdemir, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *534*, 153-158.
- [34] a) H. Kücükbay, B. Çetinkaya, S. Guesmi, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1996**, *15*, 2434-2439.

- b) B. Çetinkaya, I. Özedemir, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *118*, C1-C4.
- [35] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631-2633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2490.
- [36] a) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 362-365.
- b) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573-2576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *38*, 2416.
- c) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250.
- d) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- e) A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751-1753.
- f) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674-2678.
- g) H.-J. Schanz, L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5187-5190.
- h) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5375-5380.
- i) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2055-2057.
- [37] a) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 262.
- b) U. Frenzel, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 263-265.
- [38] A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783-3784.
- [39] a) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787-4790.
- b) L. Ackermann, D. E. Tom, A. Fürstner, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2195-2202.
- c) A. Briot, M. Bujard, V. Gouverneur, S. P. Nolan, C. Mioskowski, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1517-1519.
- d) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204-2207.
- [40] a) K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2140-2145.
- b) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4493-4503.

- c) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 884-887.
- [41] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769-1770.
- [42] a) K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 384.  
b) R. Allmann, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 150.
- [43] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 907-908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 846.
- [44] A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293-3295.
- [45] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16-19.  
b) G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber, M. Westerhausen, *Nova Acta Leopoldina (Neue Folge)* **1985**, *59*, 55-67.
- [46] a) T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31-36.  
b) W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1645-1652.
- [47] a) J. I. G. Cadogan, P. K. G. Hodgson, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *30*, 3-88.  
b) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *90*, 1327-1362.  
c) M. Regitz, P. Binger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1989**, *37*, 896-906.  
d) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191-213.  
e) M. Regitz in *Heteroatom Chemistry* (Hrsg.: E. Block), VCH, New York, **1990**, S. 295 ff.  
f) M. J. Maah, J. F. Nixon in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds* (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, Chichester, **1990**, Vol. I, S. 255 ff.  
g) M. Regitz in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg, Braunschweig, **1993**, S. 93 ff.  
h) J. F. Nixon, *Chem. Ind.* **1993**, 404-407.  
i) M. Regitz, *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 663-677.  
j) H. Memmesheimer, M. Regitz in *Reviews on Heteroatom Chem., Vol. 10* (Hrsg.: S. Oae), Myu, Tokio, **1994**, *26*, S. 61 ff.  
k) M. Regitz, A. Hoffmann, U. Bergsträßer in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, New York, **1995**, S. 173 ff.  
l) J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 201-258.  
m) R. Streubel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 478-480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 436.

- n) M. Regitz, T. Wettling, R. Fäßler, B. Breit, B. Geißler, M. Julino, A. Hoffmann, U. Bergsträßer, *Phosphorus Sulfur* **1996**, 109-110, 425-428.
- o) M. Regitz, A. Mack im *Jahrbuch 1996 der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina*, *LEOPOLDINA* **1997**, 42, 407-433.
- p) A. Mack, M. Regitz, *Chem. Ber. / Recueil* **1997**, 130, 823-834.
- q) T. W. Mackewitz, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 125-138.
- r) O. Löber, M. Regitz, *Main Group Chemistry News* **1999**, 7, 3-10.
- s) M. Regitz, P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58-111.
- t) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorous: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester **1998**, S. 40-87.
- [48] a) M. Regitz, B. Arnold, D. Danion, H. Schubert, G. Fusser, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1981**, 90, 615-631.
- b) B. J. Anderson, T. L. Gilchrist, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 147.
- [49] a) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 997-1025.
- b) F. Mathey, M. Regitz in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Hrsg.: A. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Oxford, **1996**, Vol. 1A, S. 277-304.
- c) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon in Ref. [47t], S. 183-203.
- d) H. Heydt in *Science of Synthesis* (Hrsg.: M. Regitz, G. Maas), Vol. 9, Thieme, Stuttgart, **2000**, im Druck.
- [50] O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1328-1330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1257.
- [51] J. B. Lambert, *Topics in Stereochemistry* **1971**, 6, 19-105.
- [52] S. M. Bachrach, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7780-7784.
- [53] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4484-4485.
- [54] a) F. Mercier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1323-1326.
- b) F. Mercier, B. Deschamps, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9098-9100.
- [55] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 45-46.

- [56] S. Lochschmidt, F. Mathey, A. Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2635-2638.
- [57] F. Nief, F. Mathey, *Tetrahedron* **1991**, 33, 6673-6680.
- [58] a) O. Wagner, M. Ehle, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 227-229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 225.  
b) O. Wagner, M. Ehle, M. Birkel, J. Hoffmann, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1207-1213.
- [59] a) L. D. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley-Interscience, New York, **1981**, S. 70 ff.  
b) K. Dimroth in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Hrsg.: A. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon, Oxford, **1994**, Vol 1, S. 494 ff.  
c) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 429-453.  
d) A. N. Hughes in *Handbook of Organophosphorus Chemistry* (Hrsg.: R. Engel), Marcel Dekker, New York, **1992**, S. 483 ff.  
e) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon in Ref. [47t], S. 203-226.
- [60] a) W. B. McCormack, US Patent 2663736-9; *Chem. Abstr.* **1955**, 49, 7601-7602.  
b) N. S. Isaacs, G. N. El-Din, *Synthesis* **1989**, 967.
- [61] a) F. Mathey, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1969**, 269, 1066.  
b) F. Mathey, R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 4433-4436.  
c) A. Brèque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis* **1981**, 983-985.
- [62] a) F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5099-5102.  
b) E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4406-4413.
- [63] G. Märkl, R. Potthast, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 58-59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 86.
- [64] a) E. H. Braye, I. Caplier, R. Saussez, *Tetrahedron* **1971**, 27, 5523-5537.  
b) W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6205-6216.
- [65] a) A. Marinetti, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5021-5024.  
b) A. Espinosa-Ferao, B. Deschamps, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 695.
- [66] a) A. Mack, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1998**.  
b) A. Mack, M. Regitz in *Advances in Strained and Interesting Organic Molecules* (Hrsg.: B. Halton), JAI Press Inc. Stanford, **1999**, Suppl. 1, S. 209.
- [67] a) J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 319-328.

- b) L. Weber, *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, *41*, 1.
- c) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon in Ref. [47t], S. 272-285.
- d) U. Bergsträßer, M. Regitz in Ref. [49d].
- [68] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 645-646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644.
- [69] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 737-738.
- [70] a) M. Driess, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufole, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, C35-C38.
- b) P. Binger, B. Biedenbach, R. Schneider, M. Regitz, *Synthesis* **1989**, 960-961.
- c) T. Wettling, B. Geißler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 761-762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 758.
- d) D. Böhm, D. Hu, U. Zenneck, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1993**, *77*, 5-8.
- e) D. Böhm, F. Knoch, S. Kummer, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 251-254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 198.
- f) F. W. Heinemann, S. Kummer, U. Seiss-Brandel, U. Zenneck, *Organometallics* **1999**, *18*, 2021-2029.
- [71] a) F. G. N. Cloke, K. R. Flower, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 489-490.
- b) A. G. Avent, F. G. N. Cloke, K. R. Flower, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. M. Vickers, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2406-2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2330.
- c) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon in Ref. [47t], S. 280-283.
- [72] T. Wettling, G. Wolmershäuser, P. Binger, M. Regitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1541-1543.
- [73] a) S. Creve, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1281-1289.
- b) M. T. Nguyen, L. Landuyt, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2817-2821.
- c) W. W. Schöllner, T. Busch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 635-637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 617.
- [74] P. Binger, G. Glaser, S. Albus, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1261-1265.
- [75] a) K. H. Dötz, A. Tiriliomis, K. Harms, M. Regitz, U. Annen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 725-727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 713.

- b) K. H. Dötz, A. Tiriliomis, K. Harms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 788-790.
- c) K. H. Dötz, A. Tiriliomis, K. Harms, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5577-5597.
- [76] P. Müller, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1989**.
- [77] J. Polifka, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1996**.
- [78] a) G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Hildenbrand, M. Westerhausen, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 30, 349-352.
- b) A. F. Hill, J. A. K. Howard, T. P. Spaniol, F. G. A. Stone, J. Szameitat, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 213-214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 210.
- c) M. Scheer, K. Schuster, T. A. Budzichowski, M. H. Grisholm, W. E. Streib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1671-1672.
- d) G. M. Jamison, R. S. Saunders, D. R. Wheeler, M. D. McClain, D. A. Loy, J. W. Ziller, *Organometallics* **1996**, 15, 16-18.
- e) G. M. Jamison, R. S. Saunders, D. R. Wheeler, T. M. Alam, M. D. McClain, D. A. Loy, J. W. Ziller, *Organometallics* **1996**, 15, 3244-3246.
- [79] P. Binger, J. Haas, A. T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 316-318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 310.
- [80] R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 738-740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 688.
- [81] R. Bartsch, A. J. Blake, B. F. G. Johnson, P. G. Jones, C. Müller, J. F. Nixon, M. Nowotny, R. Schmutzler, D. S. Shephard, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1996**, 115, 201-215.
- [82] W. A. Herrmann, O. Runte, G. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, C1-C4.
- [83] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 772-780.
- [84] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530-5534.
- [85] S. Essl, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1999**.
- [86] D. Klomann, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1998**.
- [87] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [88] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihailios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 177-184.
- [89] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2172-2180.

- [90] a) J. P. Candlin, K. K. Joshi, D. T. Thompson, *Chem. Ind.* **1966**, 1960-1961.  
b) F. Piacenti, M. Bianchi, E. Benedetti, G. Sbrana, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1389-1391.  
c) J. P. Candlin, A. C. Shortland, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 289-299.  
d) M. I. Bruce, G. Shaw, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2094-2099.  
e) A. Poë, M. V. Twigg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1860-1866.
- [91] T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1988**, *98*, 2599-2660.
- [92] M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202-7207.
- [93] a) J. E. O'Gara, J. D. Portmess, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2837.  
b) S. K. Armstrong, B. A. Christie, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9373-9376.  
c) Y.-S. Shon, T. R. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1283-1286.
- [94] a) C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **1998**, *111*, 2831-2834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2685.  
b) O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7174-7182.
- [95] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801-5809.
- [96] E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758-2767.
- [97] a) J. P. Collman, E. Rose, G. D. Venburg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 934-935.  
b) S.-B. Park, H. Nishiyama, Y. Itoh, K. Itoh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1315-1316.  
c) A. Demonceau, C. A. Lemoine, A. F. Noels, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8419-8422.  
d) W. Baratta, A. Del Zotto, P. Rigo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 2163-2164.  
e) E. Galardon, P. Le Maux, L. Toupet, G. Simonneaux, *Organometallics* **1998**, *17*, 565-569.  
f) W. Baratta, A. Del Zotto, P. Rigo, *Organometallics* **1999**, *18*, 5091-5096.
- [98] a) H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 841-842.  
b) C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobini, P. Frediani, A. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5453-5454.  
c) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Kumegawa, T. Satoh, J. Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9604-9610.  
d) C. S. Yi, N. Liu, *Organometallics* **1996**, *15*, 3968-3971.

- e) C. S. Yi, N. Liu, *Organometallics* **1998**, *17*, 3158-3160.
- f) C. S. Yi, N. Liu, *Synlett* **1999**, *3*, 269-280.
- g) M. Bassetti, S. Marini, F. Tortorella, V. Cadierno, J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-595*, 292-298.
- [99] a) T. Bundgaard, H. J. Jakobsen, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *32*, 3353-3356.
- b) G. A. Gray, J. H. Nelson, *Org. Magn. Reson.* **1980**, *14*, 14-19.
- [100] J. Foerstner, A. Kakoschke, D. Stellfeldt, H. Butenschön, R. Wartchow, *Organometallics* **1998**, *17*, 893-896.
- [101] R. H. Grubbs, L. K. Johnson, K. Lynda, S. T. Nguyen, US. Patent 863606, **1992**; *Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 14.
- [102] a) L. D. Quin, J. G. Bryson, C. G. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3308-3316.
- b) F. Mathey, R. Mankowski-Favelier, *Org. Magn. Reson.* **1972**, *4*, 171-183.
- c) L. D. Quin, S. G. Borleske, J. F. Engel, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1858-1866.
- d) L. D. Quin, K. A. Mesch, W. L. Orton, *Phosphorus, Sulfur* **1982**, *12*, 161-177.
- e) C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5029-5032.
- [103] a) L. D. Quin in Ref. [59a], S. 245.
- b) F. Mathey, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2395-2400.
- [104] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski in *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie*, Bd. 3, (Hrsg.: S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski), Thieme, Stuttgart, **1993**, S. 129 ff.
- [105] a) C. Charrier, H. Bonnard, G. de Lauzon, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6871-6877
- b) S. Holand, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, *7*, 1796-1801.
- c) E. Deschamps, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 486-489.
- d) S. Holand, F. Gandolfo, L. Ricard, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 33-37.
- [106] Oliver Wagner, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1989**.
- [107] B. Deschamps, F. Mathey, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 755-759.
- [108] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallicchemie*, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart, **1993**, S. 353.
- [109] L. T. Byrne, J. A. Johnson, G. A. Koutsantonis, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 391-392.
- [110] G. Schmitt, persönliche Mitteilung.

- [111] G. Schmitt, D. Ullrich, G. Wolmershäuser, M. Regitz, O. J. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 702-704.
- [112] D. D. Perrin, W. L. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Auflage, Pergamon, Oxford, **1988**.
- [113] P. S. Hallmann, T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 237-240.
- [114] P. Binger, *Synthesis* **1974**, 190-192.
- [115] W. Rösch, T. Allspach, U. Bergsträßer, M. Regitz, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3, (Hrsg.: H. H. Karsch), Thieme, Weinheim, **1996**, S. 11-16.
- [116] T. Allspach, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1986**.
- [117] a) W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 39-53.  
b) M. Regitz, W. Rösch, T. Allspach, U. Annen, K. Blatter, J. Fink, M. Hermesdorf, H. Heydt, U.-J. Vogelbacher, O. Wagner, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *30*, 479-482.
- [118] M. I. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 78-84.
- [119] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74-78.
- [120] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233-241.

## Danksagung

Mein ausdrücklicher Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders erwähnen möchte ich:

*Frau B. Dusch und Frau T. Schaible*

für die Anfertigung der Elementaranalysen

*Herrn Dr. S. Asmus, Herrn Dr. R. Graf, Herrn Dr. T. Schmidt und Herrn J. Steinbach*

für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren

*Frau H. Ruzek, Herrn S. Danner, Herrn H. Disteldorf, Herrn J. Dietz, Herrn Dr. H. Fischer, Herrn Dr. K. Günther, Herrn Dr. M. Hofmann, Frau Dr. D. Klomann, Herrn Dr. O. Löber, Herrn Dr. A. Mack, Herrn Dr. C. Peters, Frau Dr. E. Pierron, Herrn Dr. S. Ruf, Herrn Dr. M. Schröder, Herrn Dr. J. Simon, Herrn S. Weidner und Herrn S. Werner*

für die Aufnahme unendlich vieler NMR-Spektren

*Frau A. Heydt*

für die GC-MS-Analysen

*Herrn S. Danner, Herrn Dr. T. Schmidt, Herrn G. Schmitt und Herrn S. Weidner*

für die sorgfältige Korrektur des vorliegenden Skripts

*Frau E. Fuchs, Herrn F. Fuchs und Frau T. Wenz*

für ihre außergewöhnlich engagierte Mitarbeit im Rahmen des OC II/2-Praktikums

*Herrn Dr. S. Essl, Herrn Dr. T. Hilt und Herrn G. Schmitt*

für verschiedene Kooperationen auf dem Gebiet der Metallorganischen Chemie (auch wenn sie nicht alle erfolgreich waren ...)

*Herrn S. Danner und Herrn Dr. C. Peters*

für die außergewöhnliche Labornachbarschaft

*Herrn Prof. Dr. P. Binger gilt mein besonderer Dank*

für die Übernahme des Koreferats, für die Mitgestaltung meines Promotionsthemas und für viele hilfreiche Diskussionen

*Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer*

für die spontane Übernahme der Aufgabe des 1. Berichterstatters anstelle meines erkrankten Doktorvaters

*Herrn Dr. Uwe Bergsträßer*

für die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse und seine Hilfsbereitschaft

*Herrn W. Kahle, Herrn J. Rahm und Herrn F. Schroer*

für die erfreuliche Zusammenarbeit bei der Beschaffung von Chemikalien und der Gerätschaften für den Arbeitskreis

*den Mitgliedern der Arbeitskreise Regitz, Binger, Scherer und Sitzmann*

für viele interessante chemische und nicht-chemische Diskussionen

*Joachim Flickinger, Christoph Peters, Thomas Hilt, Stephanie Peschke, Guido Schmitt, Jürgen Simon, Andrea Thommet, Sascha Weigel, Kirsten Würth, ... (aus Platzgründen kann ich leider nicht alle nennen)*

für die freundschaftliche Begleitung und ihren Beistand in den letzten Jahren

*meinen Eltern, meiner Schwester und ihrer Familie*

für ihre Unterstützung und für vieles mehr

## Lebenslauf

Name	Dietmar Ullrich
Geburtsdatum und -ort	21. Juli 1971 in Ludwigshafen am Rhein
Nationalität:	deutsch
Familienstand:	ledig
Eltern:	Anita Ullrich, geb. Friebis Friedrich Ullrich

### Schulbildung

---

1978 - 1982	Grundschule Edesheim/Pfalz
1982 - 1991	Staatliches Eduard-Spranger-Gymnasium in Landau
Juni 1991	Allgemeine Hochschulreife

### Hochschulbildung

---

Okt. 1991 - Sept. 1996	Studium an der Universität Kaiserslautern im Fach Diplom-Chemie
27. Okt. 1993	Diplom-Vorprüfung in Chemie
27. Sept. 1996	Diplom-Hauptprüfung in Chemie (Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. Regitz; Thema: "En-Reaktionen von Phosphaalkinen mit Allenen")

### Wehrdienst

---

Nov. 1996 - Aug. 1997	Grundwehrdienst als Feuerleitsoldat in Kusel
-----------------------	--

### Promotion

---

1. Okt. 1997	Beginn der Doktorarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. M. Regitz
29. Sept. 2000	Tag der wissenschaftlichen Aussprache