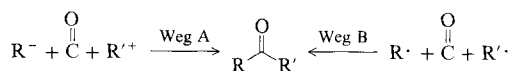


- [4] T. J. R. Weakley, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1235.
 [5] a) C. J. Gómez-García, N. Casañ-Pastor, E. Coronado, L. C. W. Baker, G. Pourroy, *J. Appl. Phys.* **1990**, 67, 5995; b) N. Casañ-Pastor, J. Bas, E. Coronado, G. Pourroy, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; c) C. J. Gómez-García, E. Coronado, J. J. Borrás-Almenar, *Inorg. Chem.*, im Druck.
 [6] **1**: Parallelepiped-förmiger Kristall, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $M_r = 3215.43$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.896(6)$, $b = 12.869(5)$, $c = 20.373(6)$ Å. $\alpha = 94.67(6)$, $\beta = 101.12(8)$, $\gamma = 110.72(8)^\circ$, $V = 2586.6$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 4.218$ g cm⁻³, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 243.36$ cm⁻¹), Strukturlösung mit Direkten Methoden und sukzessiver Fourier-Differenz-Synthese, Verfeinerung von 671 Variablen mit anisotropen thermischen Parametern bis $R(F) = 0.048$ und $R_w(F) = 0.063$ mit 6030 absorptionskorrigierten Reflexen mit $|F| \geq 3\sigma(F)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56123, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [7] W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 132.
 [8] E. Sinn, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, 5, 313.
 [9] W. L. Gladfelter, M. W. Lynch, W. P. Schaefer, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2390.
 [10] A. P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1971**, 5, 45.
 [11] J. A. Bertrand, A. P. Ginsberg, R. I. Kaplan, C. E. Kirkwood, R. L. Martin, R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 240.
 [12] J. K. McCusker, E. A. Schmitt, D. N. Hendrickson in *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), *NATO ASI Ser., Ser. E* **1991**, 198, 297.
 [13] a) L. Ouahab, M. Bencharif, D. Grandjean, *C. R. Acad. Sci., Sér. 2* **1988**, 307, 749; b) A. Mhanni, L. Ouahab, O. Pena, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaes, *Synth. Met.* **1991**, 41–43, 1703; c) S. Triki, L. Ouahab, D. Grandjean, J. M. Fabre, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 645; d) S. Triki, L. Ouahab, J. Pandiou, D. Grandjean, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1068.
 [14] C. Bellitto, D. Attanasio, M. Bonamico, V. Fares, P. Imperatori, S. Patrizio, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, 173, 143.
 [15] A. Davidson, K. Boubekeur, A. Pénicaud, P. Auban, C. Lenoir, P. Batail, G. Hervé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1373.
 [16] R. G. Finke, M. W. Dorege, P. J. Domaille, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3886.
 [17] W. H. Knoth, P. J. Domaille, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1577.

Palladium(0)-katalysierte Dreikomponenten-Kupplungsreaktion mit Benzoessäureallylestern, Kohlenmonoxid und Zinkiocarbonsäureestern**

Von Yoshinao Tamaru*, Kengo Yasui, Hidenobu Takanabe, Shuji Tanaka und Keigo Fugami

„Maskierte“ Acylanion-Äquivalente^[1] sind in den vergangenen Jahrzehnten umfassend untersucht worden, was zu zahlreichen nützlichen Methoden für die Herstellung von Ketonen führte. Die naheliegendste und einfachste Strategie für eine Ketonsynthese ist jedoch, das Kohlenstoffatom in Kohlenmonoxid mit zwei Substituenten zu versehen, d. h. Kohlenmonoxid direkt in eine Carbonylgruppe zu verwandeln, wobei prinzipiell zwei Reaktionswege denkbar sind (Schema 1): Sowohl der ionische Weg A^[2] als auch die radikalische Variante B^[3] sind kürzlich verwirklicht worden.

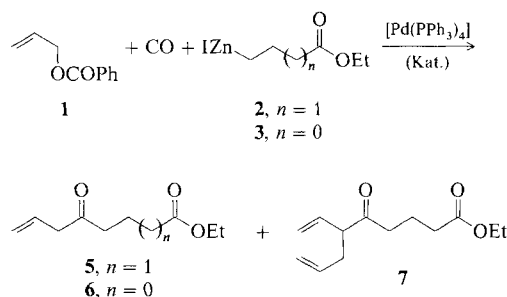


Schema 1.

[*] Prof. Dr. Y. Tamaru, K. Yasui, H. Takanabe, Dr. S. Tanaka, Dr. K. Fugami
 Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
 Nagasaki University
 Bunkyo, Nagasaki 852 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministry of Education, Science and Culture (Japan) und von der Yamada Science Foundation gefördert.

Wir berichten hier über ein neues Eintopfverfahren zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Ketone des Typs **5/6** via eine Dreikomponenten-Kupplungsreaktion mit Kohlenmonoxid, Benzoessäureallylestern und zinkorganischen Verbindungen, wie in Schema 2 skizziert. Dabei entsprechen



Schema 2. Die Allylreste in **1**, **5**, **6** und **7** stehen stellvertretend für eine Reihe von Derivaten, siehe Tabellen 1 und 2.

die beiden letztgenannten Komponenten den Reagentien R⁺ und R⁻ des Weges A in Schema 1. Die Durchführung dieser Reaktion ist denkbar einfach: Ein Benzoessäureallylester **1** wird mit einer zinkorganischen Verbindung (γ -(Iodzinkio)buttersäureethylester **2**, β -(Iodzinkio)propionsäureethylester **3** oder Diethylzink **4**) und einer katalytischen Menge $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ versetzt und das Gemisch unter 1 atm Kohlenmonoxid (Gasballon) bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Pd⁰-katalysierte Dreikomponenten-Kupplungsreaktion von Benzoessäureallylestern **1** mit Kohlenmonoxid und den zinkorganischen Verbindungen **2**, **3** und **4** [a].

Nr.	1 (X = OCOPh)	Zn-Verb. [b] (1.5 Äquiv.)	Reaktionsbed. [c]	Produkt (% Ausb.) [% Umsatz] [d]
1		2	Tol./HMPA, RT, 17 h	 5 a (64) [80]
2	1 a	2	THF/HMPA, 40°C, 30 h	5 a (58) [87]
3		2	Tol./HMPA, RT, 24 h	5 a (37) [85]
4		2	Tol./HMPA, RT, 24 h	 5 b (60) [85]
5		2	THF/DMA, 40°C, 24 h	 5 c (60) [100]
6		2	Tol./HMPA, RT, 24 h	5 c (85) [100]
7	1 a	3	THF/HMPA, RT, 60 h	 6 a (24) [35]
8	1 e	3	THF/HMPA, RT, 90 h	 6 c (24) [44]
9		4	Tol., 0°C, 24 h	 7 (70) [95]

[a] Alle Reaktionen wurden in Gegenwart von 0.05 Äquivalenten $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ unter 1 atm CO durchgeführt. [b] Siehe Arbeitsvorschrift. [c] Tol. = Toluol, RT = Raumtemperatur. [d] Die Ausbeuten entsprechen isoliertem einheitlichem Produkt bezogen auf das jeweilige Allylbenzoat **1**.

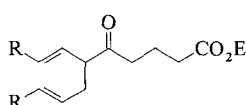

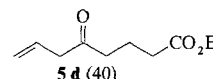
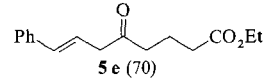
Der Reaktionsverlauf hängt stark vom verwendeten Lösungsmittelsystem ab. So ist der Zusatz eines aprotischen polaren Lösungsmittels wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) oder *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) in kleinem Überschuß bezüglich **2** und **3** für die selektive Bildung von **5** bzw. **6** essentiell. Andernfalls wird der Reaktionsverlauf ziemlich komplex. Beispielsweise führt die Umsetzung nach Versuch 7 in Tabelle 1 in Abwesenheit von HMPA (40 h bei Raumtemperatur, dann 40 h bei 35 °C; 100 % Umsatz) zu einem komplizierten Produktgemisch aus **6a** (27 %), γ -(2-Butenyl)- γ -(β -ethoxycarbonyl)ethyl- γ -butyrolacton (28 % bezogen auf Crotylbenzoat **1a**) und zahlreichen weiteren, nicht identifizierten Verbindungen^[4]. Das Lacton entsteht offensichtlich aus je einem Äquivalent **1a** und Kohlenmonoxid sowie zwei Äquivalenten **3**. Ganz im Gegensatz zu den Umsetzungen mit **2** und **3** werden mit Diethylzink **4** die besten Ergebnisse in Abwesenheit von HMPA und bei tieferen Temperaturen erzielt (Versuch 9 in Tabelle 1)^[5].

aus Allylbenzoaten mit isomerem Allylrest jeweils das gleiche Keton mit der geringstmöglichen Zahl von Substituenten am zur Carbonylgruppe α -ständigen C-Atom erhalten wird (Versuche 1 und 3 bzw. 5 und 6 in Tabelle 1). Dies legt einen Reaktionsmechanismus nahe, der einen π -Allylpalladium-Komplex beinhaltet, d. h. eine vielen Carbonylierungsreaktionen gemeinsame Zwischenstufe^[9].

Experimentelles

5d (Versuch 3 in Tabelle 2): Zu einer Lösung von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.10 mmol) in 10 mL wasserfreiem THF unter 1 atm CO (Gasballon) wurden nacheinander 2 mol **1g**, 8 mmol Me_3SiCl (über Natrium aufbewahrt) sowie der Überstand (15 mL) einer Lösung von **2** zugegeben [0.4 M, hergestellt aus γ -Iodbuttersäureethylester (0.4 M), HMPA (0.6 M) und Zn-Cu-Paar (1.2 Äquivalente bezogen auf γ -Iodbuttersäureethylester) in THF] [10]. Die Mischung wurde 30 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit Essigester verdünnt und mit wäßriger NH_4Cl -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet (MgSO_4) und eingeeengt. Die chromatographische Reinigung des Rückstandes mit Hexan/Benzol (30 \times 1.5 cm, Kieselgel 60) ergab 0.287 g (78 %) **5d**.

Tabelle 2. Pd^0 -katalysierte Kupplungsreaktion von Allyl-(**1g**) und Cinnamylbenzoat (**1f**), Kohlenmonoxid und γ -Zinkioestern **2** [a] zu den Ketonen **5d** bzw. **5e** und den Diallylverbindungen **7a** bzw. **7b**.

							
Nr.	1 [b]	Äquiv. 2 [c]	Solvens	Äquiv. Me_3SiCl	t[h]	(% Ausb.)	Produkt [d]
1		1.5	Tol./HMPA	0	30	 5d (40)	7a (28)
2	1g	3.0	THF/HMPA	0	30	5d (43)	7a (26)
3	1f	3.0	THF/HMPA	4.0 [e]	30	5d (78)	7a (0)
4	1f	3.0	THF/HMPA	0	22	 5e (70)	7b (5)
5	1f	3.0	THF/HMPA	4.0	40	5e (64)	7b (0)
6	1f	3.0	THF/DMA	4.0	20	5e (74)	7b (0)

[a] Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in Gegenwart von 0.05 Äquivalenten $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ unter 1 atm Kohlenmonoxid durchgeführt (100 % Umsatz). [b] X = OCOPh. [c] Siehe Experimentelles. [d] Die Ausbeuten entsprechen isoliertem, spektroskopisch einheitlichem Produkt bezogen auf das jeweilige Benzoat **1**. [e] In Tol./HMPA wurde ein kompliziertes Produktgemisch erhalten.

Unter den für die anderen Benzoessäureallylester optimalen Bedingungen (Tabelle 1) ergab die Reaktion von **2** mit Allylbenzoat **1g** neben **5d** beträchtliche Mengen des zweifach allylierten Produkts **7a** (Versuch 1 in Tabelle 2). Das Verhältnis **5d**: **7a** änderte sich bei einem Wechsel des Lösungsmittels oder des molaren Verhältnisses der Reaktanten kaum (Versuch 2 in Tabelle 2). In einer ähnlichen Reaktion, wenn auch in geringerem Umfang, bildete sich **7b** bei der Umsetzung von **2** mit Cinnamylbenzoat **1f** (Versuch 4 in Tabelle 2). Me_3SiCl erwies sich als äußerst effizienter Promotor für die selektive Bildung von **5**, wobei letzteres anscheinend auf Kosten von **7** entsteht (Versuche 3, 5 und 6 in Tabelle 2). Erklären können wir diesen Befund derzeit noch nicht^[6].

Diese Pd^0 -katalysierte, selektive Dreikomponenten-Kupplungsreaktion mit Benzoessäureallylester, Kohlenmonoxid und **2** oder **3** ist um so bemerkenswerter, als bei ähnlichen Reaktionen völlig andere Produkte gebildet werden: 1) 1,5-Hexadiene und Diethylsuberat entstehen bei der Pd^0 -katalysierten Reaktion von Benzoessäureallylester mit **2**^[7] und 2) 4-Oxopimelinsäurediethylester bei der Pd^0 -katalysierten Umsetzung von 1-Ethoxy-1-siloxycyclopropanen (mutmaßlichen Vorläufern für β -Palladiopropionsäureethylester) mit Kohlenmonoxid^[8]. Darüber hinaus ist hervorzuheben, daß

Kp(0.5 Torr) = 105 °C; IR (Film): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 1728, 1643, 1033, 920. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.89 (quint, J = 7.3 Hz, 2H), 2.32 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.53 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 3.17 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 4.12 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 5.14–5.18 (m, 2H), 5.91 (ddt, J = 17.2, 10.3, 7.0 Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 14.1, 18.7, 33.18, 41.0, 47.7, 60.2, 118.7, 130.4, 173.0, 207.6. MS: m/z ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$: 184.1100, gef.: 184.1116.

7a (Versuch 1 in Tabelle 2): **7a** (28 %) konnte von **5d** (40 %) durch Chromatographie an Kieselgel leicht abgetrennt werden. Kp(0.5 Torr) = 115 °C; IR (Film): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 3080, 1732, 1715, 1032, 920. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.87 (quint, J = 7.3 Hz, 2H), 2.25 (m, 1H, koalesziert bei Einstrahlung in δ = 5.70 zu dd, J = 13.8, 7.0), 2.30 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.48 (dt, J = 17.6, 7.3 Hz, 1H), 2.49 (m, 1H), 2.60 (dt, J = 17.6, 7.3 Hz, 1H), 3.18 (dt, J = 8.8, 7.0 Hz, 1H), 4.12 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.98–5.07 (m, 2H), 5.15–5.20 (m, 2H), 5.64–5.75 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 14.2, 18.7, 33.3, 35.1, 40.4, 57.2, 60.3, 116.7, 118.2, 135.3, 135.8, 173.1, 209.5. MS: m/z ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$: 224.1413, gef.: 224.1413.

Eingegangen am 18. August 1991,
veränderte Fassung am 5. Februar 1992 [Z 4875]

[1] a) B. M. Trost, E. Vedejs, *Organic Synthesis, Part II*, ACS Audio Courses, 1979, S. 1–30; b) W. Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, Cambridge University Press, 1986, S. 43–47.

[2] a) S. Gambarotta, H. Alper, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 2142–2144; b) D. Seyferth, R. C. Hui, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 4551–4553; c) B. H. Lipshutz, T. R. Elworthy, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 477–480; d) I. Ryu,

- Y. Hayama, A. Hirai, N. Sonoda, A. Orita, K. Ohe, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7061–7063; e) N. Satyanarayana, H. Alper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 8–9.
- [3] I. Ryu, H. Yamazaki, K. Kusano, A. Ogawa, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8558–8560.
- [4] Eingehendere Untersuchungen sind im Gange. Über die Ergebnisse werden wir nach Abschluß der Arbeiten berichten.
- [5] Beispielsweise wurde unter ähnlichen Bedingungen wie in Versuch 9 von Tabelle 1 in Gegenwart von HMPA *trans*-6-Phenylhex-5-en-3-on in nur 9% Ausbeute isoliert (45% Umsatz).
- [6] Zunächst nahmen wir an, daß 7 durch weitere Allylierung von 5 über dessen Zinkdienolat gebildet wird. Es wurde deshalb versucht, die weitere Allylierung durch Zugabe von Me_3SiCl und damit Bildung des Dienylsilyl-ethers von 5 zu unterdrücken. Diese Annahme erwies sich jedoch als falsch. Weder die Reaktionsmischung aus Versuch 3 in Tabelle 2 noch das Gemisch aus 5 und 2 (3 Äquiv., Raumtemperatur, 30 min) ergaben nach Versetzen mit D_2O im Überschuß deuteriertes 5 mit Deuteriumeinbau an der Methylengruppe zwischen Ketocarbonylgruppe und Olefin.
- [7] H. Ochiai, Y. Tamaru, K. Tsubaki, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4418–4420.
- [8] S. Aoki, E. Nakamura, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1541–1544.
- [9] a) J. Tsuji, K. Sato, H. Okumoto, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1341–1344; b) S. Murahashi, Y. Imada, Y. Taniguchi, S. Higashiura, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4945–4948.
- [10] Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *Org. Synth.* **1988**, *67*, 98–104.

Metallacumulene: Aktivierung von Diinen und Zugang zu einem neuartigen Bis(alkenylallenyliden)ruthenium-Komplex mit der Struktureinheit $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ **

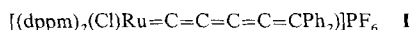
Von Nadine Pirio, Daniel Touchard, Pierre H. Dixneuf*, Mohammed Fettouhi und Lahcène Ouahab

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

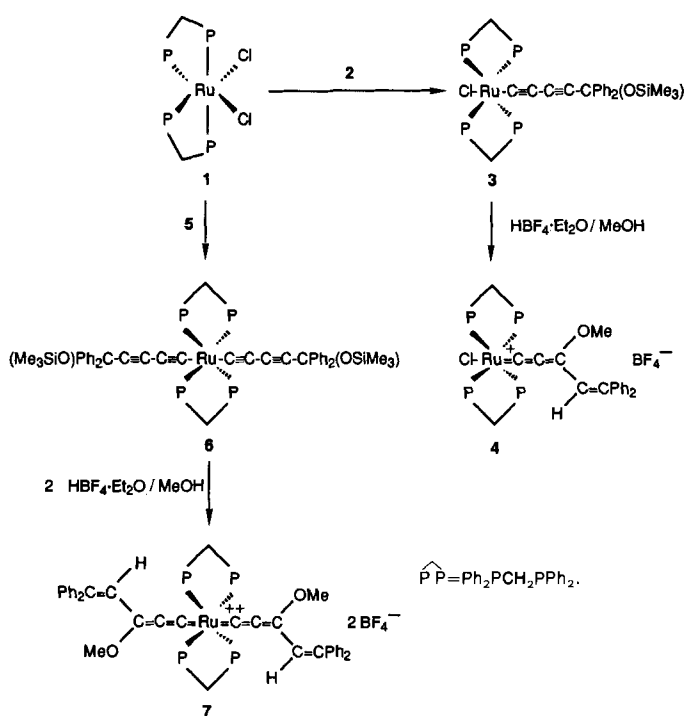
Delokalisierte π -Elektronensysteme in metallhaltigen Polymeren und deren organometallischen Vorstufen können diesen Verbindungen elektrische Leitfähigkeit, nichtlineares optisches Verhalten oder die Eigenschaften von Flüssigkristallen verleihen^[1]. Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß einfache, unsymmetrische *trans*-Bis(acetyliden)platin-Komplexe nichtlineare optische Aktivität zeigen^[2] und daß sich Diinyl-Metall-Polymere wie Flüssigkristalle verhalten^[3]. Daher wird der Darstellung stabförmiger Organometallverbindungen mit zwei ungesättigten Ketten, z.B. Inyl-Metall-Gruppierungen $(\text{RC}\equiv\text{C})_2\text{M}$, $(\text{RC}\equiv\text{C}-\text{X}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{M}$, $[\text{MC}\equiv\text{C}-\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}]_n$ ^[2–5] oder auch Acetyliden-Vinyliden-Metall-Komplexen besondere Aufmerksamkeit entgegengebracht^[6, 7]. Wir interessieren uns für die Aktivierung von Diinen und für neue Metallacumulene^[8] und fanden nun eine bemerkenswerte Synthesemethode für stabförmige, ungesättigte Ruthenium-Komplexe, mit der wir einen *trans*-Bis(diinyl)ruthenium-Komplex und ein Metallacumulen mit einer $>\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{C}<$ -Gruppierung erhalten haben.

Die Reaktion des *cis*-Komplexes **1**^[9] mit der Diinylzinn-Verbindung **2** in Dichlormethan bei Raumtemperatur lieferte den *trans*-Chlor(diinyl)ruthenium-Komplex **3** in 30%

Ausbeute (Schema 1). Wir versuchten, mit **3** durch Verdrängung der Me_3SiO^- -Gruppe die Metallacumulene-Zwischenstufen **1** (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) zu erhalten. Wird **3** in Methanol mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt, so entsteht der rote (Alkenylallenyliden)ruthenium-Komplex **4** in 39% Ausbeute. Die Reaktion verläuft vermutlich über die Addition von Methoxid an den elektrophilen C3-Kohlenstoff des Kations der Zwischenstufe.



Wie die Bildung von **4** aus **3** nahelegte, sollte mit zwei *trans*-ständigen Diinylgruppen am Rutheniumzentrum der Zugang zu einem Bis(alkenylallenyliden)ruthenium-Komplex möglich sein. Setzt man **1** mit einem Überschuß an **2** um, so werden jedoch nicht beide Chloroliganden ausgetauscht. Der erwartete Bis(diinyl)ruthenium-Komplex **6** war leichter über die direkte Reaktion von **1** mit dem Diin **5** im Überschuß (sechs Äquivalente) in Gegenwart von HNiPr_2 zugänglich [Ausbeute 24%; IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2020$ (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 2175 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$)].



Schema 1. **2**: $\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CPh}_2(\text{OSiMe}_3)$; **5**: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CPh}_2(\text{OSiMe}_3)$.

6 wurde unter den gleichen Bedingungen umgesetzt, die für die Umwandlung von **3** nach **4** erforderlich waren. Damit ließ sich in 76% Ausbeute der neuartige violette Bis(alkenylallenyliden)ruthenium-Komplex **7** erhalten [IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1958$ (s, $\text{C}=\text{C}$)]. Der symmetrische Bau des Dikations von **7** wurde NMR-spektroskopisch anhand der magnetisch äquivalenten PCH_2P -Protonen und ^{13}C -Atome der Allenylidengruppe nachgewiesen [$\delta = 233.68$ (quint, $\text{Ru}=\text{C}$, $^2J_{\text{PC}} = 14.3$ Hz), 138.93 (quint, $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}$, $^3J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz), 164.96 (s, $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$)]. Die strukturelle Charakterisierung des Dikations von **7** ergab, daß die beiden Allenylidengruppen und das Rutheniumzentrum nahezu in der gleichen Ebene liegen (Abb. 1)^[10]. Das Molekül ist zentrosymmetrisch und die $\text{C3}'\text{-C2}'\text{-C1}'\text{-Ru-C1-C2-C3}$ -Gruppierung

[*] Prof. Dr. P. H. Dixneuf, N. Pirio, Dr. D. Touchard
Laboratoire de Chimie de Coordination Organique
URA CNRS 415, Campus de Beaulieu
Université de Rennes
F-35042 Rennes (Frankreich)
M. Fettouhi, Dr. L. Ouahab
Laboratoire de Cristalchimie, URA CNRS 254
Université de Rennes

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS und MENJS gefördert. N. Pirio dankt dem MRT für ein Stipendium.