

- [5] D. Hellwinkel, M. Bach, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1968**, 720, 198.  
 [6] R. Rüther, F. Huber, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 539, 110–126.  
 [7] G. Ferguson, B. Kaitner, C. Glidewell, S. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419, 283–291.  
 [8] M. Domagala, H. Preut, F. Huber, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, 44, 830–832.  
 [9] H. Suzuki, T. Ikegami, Y. Matano, N. Azuma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, 2411–2415.  
 [10] H. C. Stevens, J. K. Rinehart, J. M. Lavanish, G. M. Trenta, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2780–2784.  
 [11] R. Diemer, B. K. Keppler, U. Dittes, B. Nuber, V. Seifried, W. Opferkuch, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 335–342.  
 [12] V. A. Dodonov, A. V. Gushchin, T. G. Brilkina, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1985**, 55, 63–68.  
 [13] a) Kristalldaten von **3**: Kristallabmessungen [mm]:  $0.15 \times 0.35 \times 0.40$ , triklone Raumgruppe  $P1$  (Nr. 2),  $a = 10.464(7)$ ,  $b = 10.676(8)$ ,  $c = 13.970(1)$  Å,  $\alpha = 76.29(6)$ ,  $\beta = 82.58(6)$ ,  $\gamma = 77.48(6)^\circ$ ,  $V = 1475.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.63$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 712$ ; 5164 Reflexe mit  $3 < 2\theta < 50.0^\circ$ , Reflexe mit  $I > 2.0\sigma(I)$  nicht ermittelt. Strukturlösung und Verfeinerung mit 3061 unabhängigen Reflexen mit  $I > 2.5\sigma(I)$  für 362 Parameter, keine Absorptionskorrektur wegen unregelmäßigen Reflexprofilen möglich.  $R = 0.087$ ,  $R(w) = 0.071$ . Restelektronendichte max. 2.00, min.  $-2.85$  e Å<sup>-3</sup>. SynTex-R3-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\mu = 5.99$  mm<sup>-1</sup>), Graphitmonochromator. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte auf einer Microvax II mit SHELXTL PLUS Release 4.11/V und der Patterson-Fourier-Methode. Die Wasserstoffatome wurden in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59130 angefordert werden.  
 [14] J. W. Cook, A. R. Gibb, R. A. Raphael, A. R. Somerville, *J. Chem. Soc.* **1951**, 503.  
 [15] a) Kristalldaten von **6**: Kristallabmessungen [mm]:  $0.27 \times 0.34 \times 0.34$ , tetragonale Raumgruppe  $P4_32_12$  (Nr. 96),  $a = 14.837(6)$ ,  $c = 14.189(9)$  Å,  $V = 3123.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.64$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1504$ ; 3493 Reflexe mit  $3 < 2\theta < 52.5^\circ$ , 1143 Reflexe mit  $I > 2.0\sigma(I)$ . Strukturlösung und Verfeinerung mit 957 unabhängigen Reflexen mit  $I > 2.5\sigma(I)$  für 104 Parameter, Absorptionskorrektur empirisch, 4 Reflexe,  $6.8 < 2\theta < 20.3^\circ$ ,  $R = 0.058$ ,  $R(w) = 0.044$ . Restelektronendichte max. 1.26, min.  $-1.70$  e Å<sup>-3</sup>. AED-II-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\mu = 5.68$  mm<sup>-1</sup>), Graphitmonochromator. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte auf einer Microvax II mit SHELXTL PLUS Release 4.11/V und der Patterson-Fourier-Methode. Die Wasserstoffatome wurden in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt [13b].  
 [16] Spektroskopische Daten für **3**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 200 MHz):  $\delta = 2.27$  (s, 9H, CH<sub>3</sub>-PH), 6.76 (m, 2H, *p*-Tr.), 7.19 (d, 6H, *m*-Ph), 7.22 (m, 4H, *o*-Tr.), 7.24 (m, 4H, *m*-Tr.), 7.81 (d, 6H, *o*-Ph); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 50 MHz):  $\delta = 177.0$ , 167.7, 138.8, 137.1, 133.2, 130.7, 125.7, 124.3, 21.2; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1592$  cm<sup>-1</sup> (C=O), korrekte C,H-Analyse. Spektroskopische Daten für **6**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 200 MHz):  $\delta = 7.16$  (dd, 4H, *o*-5-NTr.), 7.36 (m, 3H, *p*-Ph), 7.50 (dd, 6H, *m*-Ph), 7.92 (dd, 6H, *o*-Ph), 8.41 (dd, 4H, *m*-5-NTr.); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 50 MHz):  $\delta = 178.6$ , 168.8, 143.6, 133.3, 132.6, 131.0, 130.2, 122.2; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1593$  cm<sup>-1</sup> (C=O), korrekte C,H,N-Analyse.

## Asymmetrische Erkennung von $\alpha$ -Aminosäurederivaten durch ein Homooxalix[3]aren: Konstruktion einer pseudo- $C_2$ -symmetrischen Verbindung aus einem $C_3$ -symmetrischen Makrocyclus

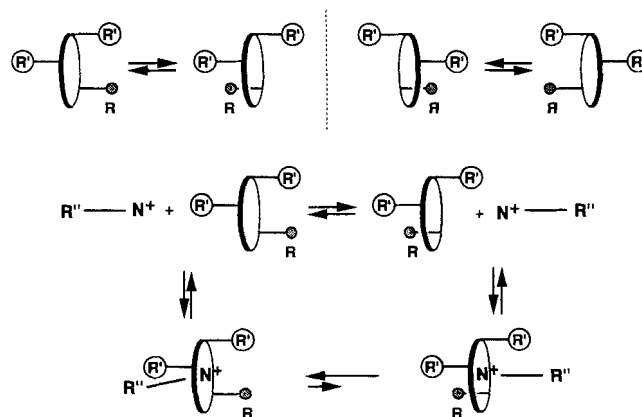
Koji Araki, Kousuke Inada und Seiji Shinkai\*

Die NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppe primärer Alkylammonium-Ionen (RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>) ist  $C_3$ -symmetrisch. Für eine molekulare Erkennung mit entsprechenden Wirtmolekülen sollten diese ebenfalls  $C_3$ -symmetrisch sein. Daß bei der asymmetrischen Erkennung mit chiralen Molekülen, die zwei komplexierende Seiten aufweisen, diese durch eine  $C_2$ -Symmetrieeoperation ineinander überführbar sein

[\*] Prof. S. Shinkai, K. Araki, K. Inada  
 Department of Chemical Science and Technology  
 Faculty of Engineering  
 Kyushu University  
 Fukuoka 812 (Japan)

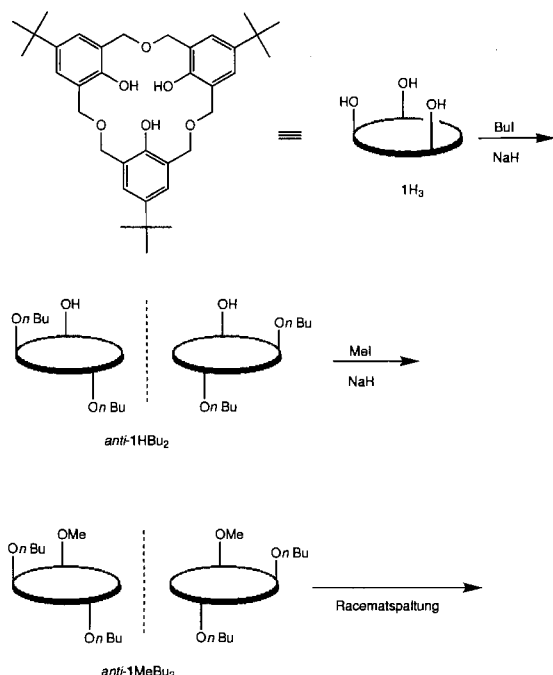
sollten, wurde wiederholt formuliert<sup>[1]</sup>. Ein chirales Gastmolekül wechselwirkt mit den homotopen Seiten solcher chiralen Wirtverbindungen gleichartig. Daher ist für die enantioselective Erkennung von R<sup>+</sup>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen eine chirale Wirtverbindung von Vorteil, die eine  $C_2$ -Achse und ein dazu senkrechtes lokales  $C_3$ -Symmetrieelement aufweist. Diese Anforderungen zu erfüllen ist recht schwierig. [18]Krone-6 ist eine der wenigen Verbindungen, die diese lokalen Symmetrieelemente aufweisen – zumindest im Festkörper bei Bindung von K<sup>+</sup>- oder RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen. In der Tat binden einige chirale [18]Krone-6-Derivate racemische Substrate mit NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppen mit hoher Enantioselectivität<sup>[2]</sup>. Hier beschreiben wir, wie ein entsprechendes Wirtmolekül zur asymmetrischen Erkennung aus einem Homooxalix[3]aren hergestellt werden kann.

Als Ausgangsverbindung wählen wir 7,15,23-Tri-*tert*-butyl-25,26,27-trihydroxy-2,3,10,11,18,19-hexahomo-3,11,19-trioxacalix[3]aren 1H<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, das  $C_3$ -symmetrisch ist<sup>[4]</sup> und eine hohe Affinität zu RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen aufweist<sup>[5]</sup>. Wenn man die H-Atome zweier zueinander *anti*-ständiger OH-Gruppen durch sperrige Substituenten R' ersetzt, so daß die Rotation der Phenyleneinheiten verhindert wird, und das H-Atom der dritten OH-Gruppe durch einen kleinen Rest R substituiert, entsteht eine optisch aktive Verbindung *anti*-1RR'<sub>2</sub>, die sich wegen der Möglichkeit des Durchschwingens der RO-Gruppe durch den Ring (Schema 1) wie ein  $C_2$ -symmetrischer Makrocyclus verhält. Das Gastmolekül trifft – unabhängig davon, welcher Seite von *anti*-1RR'<sub>2</sub> es sich nähert – auf dieselbe chirale Umgebung. Insofern ist *anti*-1-RR'<sub>2</sub> „pseudo- $C_2$ -symmetrisch“.



Schema 1. Schematische Darstellung der Bindung von RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> (R'-N<sup>+</sup>) an ein pseudo- $C_2$ -symmetrisches Substrat.

Bekanntlich kann die Rotation der Phenyleneinheiten in 1H<sub>3</sub> durch Substituenten am O-Atom, die sperriger als *n*-Propyl sind, unterbunden werden<sup>[5a]</sup>. Für unsere Studie verwendeten wir den *n*-Butylrest (R'=Bu), um eine starre Konformation zu erhalten. So reagiert 1H<sub>3</sub> mit *n*-Butyliodid in Gegenwart von NaH zu *anti*-1HBu<sub>2</sub> in 48 % Ausbeute (Schema 2). Unabhängig davon, daß die freie OH-Gruppe noch durch den Ring schwingen kann, ist diese Verbindung optisch aktiv. Als Rest R, der ebenfalls durch den Ring schwingen kann, wählen wir die Methylgruppe: Die Reaktion von *anti*-1HBu<sub>2</sub> mit Methyljodid in Gegenwart von NaH lieferte *anti*-1MeBu<sub>2</sub> in 70 % Ausbeute. Die IR-spektroskopischen Befunde und die der Elementaranalyse waren in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Die Kristallstrukturanalyse von *anti*-1MeBu<sub>2</sub> ergab, daß eine der *n*-Butoxygruppen oberhalb und die andere sowie die Methoxygruppe unterhalb der Ringebene liegen (Abb. 1)<sup>[6,7]</sup>.



Scheme 2. Synthese der pseudo- $C_2$ -symmetrischen makrocyclischen Verbindung *anti*-1MeBu<sub>2</sub> aus  $C_3$ -symmetrischem 1H<sub>3</sub>.

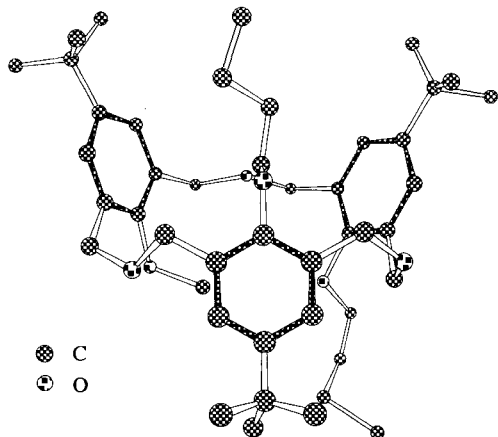


Abb. 1. Struktur von *anti*-1MeBu<sub>2</sub> im Kristall; dargestellt ist eines der beiden Moleküle in der Elementarzelle.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *anti*-1MeBu<sub>2</sub> deutet auf eine  $C_2$ -symmetrische Struktur: Die Protonen der *tert*-Butylgruppen liefern zwei Singuletts im Integrationsverhältnis 1:2. Auch bei  $-85^\circ\text{C}$  sind die Singuletts nicht zu Dubletts aufgespalten. Diese Ergebnisse könne wie folgt gedeutet werden: Die Methoxygruppe liegt entweder in der Ebene der Homooxalix[3]areneinheit, so daß  $C_2$ -Symmetrie resultiert, oder sie richtet sich in Lösung auf und rotiert in bezug auf die NMR-Zeitskala sehr schnell, was zu Pseudo- $C_2$ -Symmetrie führt. Nach Kalotten-Molekülmodellen und MM3-Rechnungen ist die erste Möglichkeit wenig realistisch<sup>[8]</sup>.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (250 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) von *anti*-1MeBu<sub>2</sub> in Gegenwart von L-Phenylalaninethylester-hydrochlorid in  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$  (3/1) treten die meisten Peaks paarweise auf. Dies ist ein Hinweis darauf, daß *anti*-1MeBu<sub>2</sub> als Enantiomerenpaar vorliegt. Die  $\text{RNH}_3^+$ -Ionen werden von *anti*-1MeBu<sub>2</sub> über Wasserstoffbrückenbindungen zu drei Sauerstoffatomen gebunden. Wenigstens zwei davon sind, nach den chemischen

Verschiebungen zu urteilen, Phenol-Sauerstoffatome. Die Beteiligung des Sauerstoffatoms einer  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ -Gruppe kann nicht ausgeschlossen werden. Sterisch unmöglich ist nach Kalotten-Molekülmodellen die Bindung von  $\text{RNH}_3^+$  an die Sauerstoffatome von drei  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ -Gruppen. Um ein genaueres Bild der Struktur des Komplexes zu erhalten, nahmen wir das NOE-Spektrum des Komplexes aus 1MeBu<sub>2</sub> und Neopentylammoniumpicrat auf. Strahlt man bei der Resonanzfrequenz der *tert*-Butylprotonen der Neopentylgruppe ein, vergrößert sich im Differenz-NOE-Spektrum das Signal der ArH-Protonen der OMe-substituierten Phenyleinheit gegenüber dem der OBU-substituierten (Abb. 2). Das zeigt klar, daß sich die Alkylgruppe des Gastmoleküls in dem Hohlraum befindet, der von einem OMe-substituierten und einem OBU-substituierten Phenylenring gebildet wird.

*anti*-1MeBu<sub>2</sub> konnte durch HPLC (Chiralpak OP (+), *n*-Hexan/2-Propanol (1/1) in die optischen Antipoden getrennt werden. Die erste Fraktion ((-)-*anti*-1MeBu<sub>2</sub>) und die zweite Fraktion ((+)-*anti*-1MeBu<sub>2</sub>) gaben zueinander symmetrische CD-Spektren mit  $\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ nm}$  und  $\theta_{\text{max}} = -$  bzw.  $+20\,200 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$  (Abb. 3).

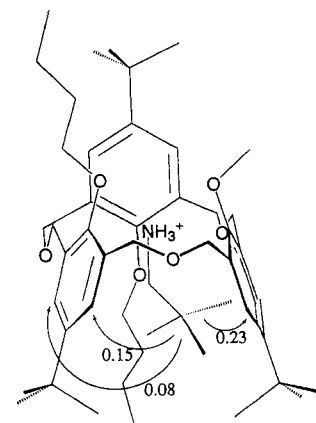


Abb. 2. NOE-Signalintensitäten der ArH-Protonen beim Einstrahlen bei der Resonanzfrequenz der *tert*-Butylprotonen im *anti*-1MeBu<sub>2</sub>-Neopentylammonium-Komplex ( $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$  (3/1)).

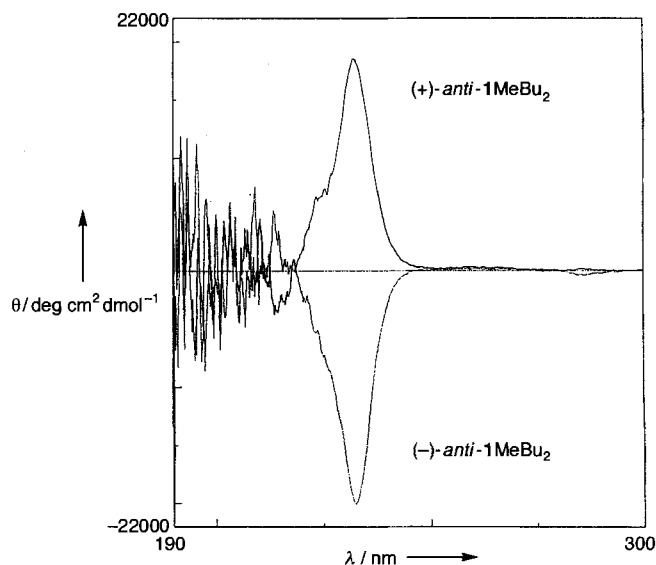


Abb. 3. CD-Spektren von (-)- und (+)-*anti*-1MeBu<sub>2</sub> ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $25^\circ\text{C}$ , *n*-Hexan). deg = Grad.

Die Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  für die Bindung von  $\alpha$ -Aminosäureethylesterpicraten und 1-Arylethylammoniumpicraten wurden spektrophotometrisch bei  $25^\circ\text{C}$  in  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  (99/1) bestimmt ( $[\text{Picrat}] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{anti-1MeBu}_2] = (0.2 - 14) \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\lambda_{\text{max}}(\text{Picrate}) = 345 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{max}}(\text{Komplexe}) = 380 \text{ nm}$ ; Tabelle 1)<sup>[9]</sup>. Trägt man die Absorption

Tabelle 1. Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ ] für die Komplexe aus *anti*-1MeBu<sub>2</sub> und den Picraten von  $\alpha$ -Aminosäureethylestern sowie 1-Arylethylaminen (25 °C, CHCl<sub>3</sub>/THF (99/1)).

Picratsalz	(-)- <i>anti</i> -1MeBu <sub>2</sub>	(+)- <i>anti</i> -1MeBu <sub>2</sub>	$K_{\text{ass}}$ (groß)/ $K_{\text{ass}}$ (klein)
L-Alaninethylesterpicrat	4500	3200	1.4
L-Phenylalaninethylesterpicrat	1200	180	6.7
(R)-1-Phenylethylaminpicrat	2200	3000	1.4
(R)-1-Naphthylethylaminpicrat	2000	2400	1.2

$A_{380}$  gegen [*anti*-1MeBu<sub>2</sub>] auf, ergibt sich bei [*anti*-1MeBu<sub>2</sub>]/[Picrat] = 1.0 ein Wendepunkt, was darauf schließen ließ, daß die Komplexe 1:1-Stöchiometrie aufweisen. Die Assoziationskonstanten der L-konfigurierten Gastmoleküle sind mit (-)-*anti*-1MeBu<sub>2</sub> immer größer als die mit (+)-*anti*-1MeBu<sub>2</sub>. Der größte Unterschied bezüglich der Bindung an die Antipoden von *anti*-1MeBu<sub>2</sub> wurde mit dem Picrat des L-Phenylalaninethylesters erhalten (74% *de*).

Diese Ergebnisse belegen, daß sich das hier vorgeschlagene Konzept zur Konstruktion einer pseudo-C<sub>2</sub>-symmetrischen Verbindung aus einer C<sub>3</sub>-symmetrischen zur chiralen Erkennung von optisch aktiven R<sup>+</sup>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen sehr wirkungsvoll ist. Wir glauben, daß sich die Fähigkeit von *anti*-1RR'<sub>2</sub> zur asymmetrischen Erkennung noch verbessern läßt, indem hinsichtlich sterischem Anspruch und Polarität geeignetere Substituenten R und R' verwendet werden.

Eingegangen am 16. Juni,  
veränderte Fassung am 16. Oktober 1995 [Z 8110]

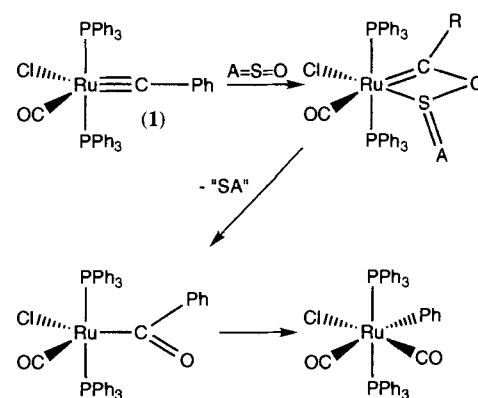
**Stichworte:** Asymmetrische Erkennung · Calixarene · Makrocyclen · Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) T. Mizutani, T. Ema, T. Tomita, Y. Kuroda, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4240; b) E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *ibid.* **1991**, *113*, 7063; c) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *ibid.* **1980**, *102*, 7932; d) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *ibid.* **1980**, *102*, 5974; e) T. J. van Bergen, R. M. Kellogg, *ibid.* **1977**, *99*, 3882.
- [2] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89, zit. Lit.; b) D. J. Cram, *ibid.* **1988**, *100*, 1041 bzw. **1988**, *27*, 1009, zit. Lit.
- [3] a) Y. Mukoyama, T. Tanno, *Org. Coat. Plast. Chem.* **1979**, *40*, 894; b) B. Dhawan, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1536; c) P. Zerr, M. Musrabi, J. Vicens, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1879.
- [4] Genaugenommen ist 1H<sub>3</sub> nicht C<sub>3</sub>-symmetrisch, da sich die Ausrichtungen der OH-Gruppen (oberhalb, unterhalb des Rings) und die Konformation der ArCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ar-Gruppen ständig ändern. Doch wegen der beschriebenen Komplementarität zu C<sub>3</sub>-symmetrischen Ammonium-Ionen RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> ist 1H<sub>3</sub> als C<sub>3</sub>-symmetrisch anzusehen.
- [5] a) K. Araki, K. Inada, H. Otsuka, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9465; b) K. Araki, N. Hashimoto, H. Otsuka, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5958.
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] Eine Definition von „oberhalb“ und „unterhalb“ findet sich in S. Kanamathareddy, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6572.
- [8] Diese Struktur kann mit Kalottenmodellen nicht konstruiert werden, da die voluminöse Methoxygruppe nicht in den Hohlraum der Homooxalix[3]-areneinheit paßt. Nach MM3(92)-Rechnungen sind die stabilsten Konformationen von 1MeBu<sub>2</sub> kegelförmig (cone) oder partiell kegelförmig (partial cone), während die Struktur mit der MeO-Gruppe im Ring mindestens 1.5 kcal weniger stabil ist.
- [9] Die Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  wurden mit der Benesi-Hildebrand-Methode ermittelt: H. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.

## Cycloadditionen von Rutheniumalkylidin-komplexen mit Carbonyl- oder Thiocarbonylverbindungen\*\*

Robin B. Bedford, Anthony F. Hill\*,  
Andrew J. P. White und David J. Williams

Die Cycloaddition von Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen ist der zentrale Schritt in der Alken- und Alkin-Metathese<sup>[1]</sup>. Die Addition von Heteroallenenen und Heteroalkenen an Alkylidinkomplexe hingegen wurde – trotz der vorhandenen Polarität der Mehrfachbindungen – weniger intensiv untersucht<sup>[2]</sup>. Kürzlich diskutierte Mayr<sup>[3]</sup> Reaktionen zwischen Alkylidinkomplexen von Metallen der 6. Nebengruppe und Kohlenstoffdisulfid. Für die untersuchten Umsetzungen typisch war die Bildung einer C-C-Bindung. Wir haben bislang die Cycloaddition von SO<sub>2</sub> und Iminoosulfuranen an Alkylidinkomplexe mit Metallen der 8. Nebengruppe<sup>[4]</sup> untersucht und vorgeschlagen, daß sie über die Knüpfung von M-S- und C-O-Bindungen verläuft (Schema 1)<sup>[5]</sup>. Wir



Schema 1. Addition von Schwefeldioxid und Iminoosulfuranen an einen Rutheniumbenzylidinkomplex. A = O, NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-Me.

beschreiben hier die Reaktion eines Rutheniumbenzylidinkomplexes mit CO<sub>2</sub>, MeNCS und CS<sub>2</sub>, in der die Orientierung während der Addition entgegengesetzt zu der ist, die bei Reaktionen von Alkylidinkomplexen von Metallen der 6. Nebengruppe mit diesen Heterocumulenen beobachtet worden war.

Behandelt man eine Lösung von [Ru(=CPh)Cl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **1**<sup>[6]</sup> mit Kohlenstoffdisulfid, so erhält man glatt einen carbonylfreien Komplex, dessen spektroskopische Daten (Tabelle 1) mit der Formel [Ru(η<sup>2</sup>-SCPh)Cl(CS)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2a**) (Schema 2) vereinbar sind. Die entsprechende Carbonylverbindung **2b** konnte auf dem in Schema 2 gezeigten Weg dargestellt werden. Die

[\*] Dr. B. Bedford, Dr. A. F. Hill  
Department of Chemistry  
Imperial College of Science, Technology and Medicine  
South Kensington  
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)  
Telefax: Int. +171/594-5804  
E-mail: a.hill@ic.ac.uk

Dr. A. J. P. White, Dr. D. J. Williams  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry  
Imperial College of Science, Technology and Medicine  
South Kensington  
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council und von der Royal Society gefördert.