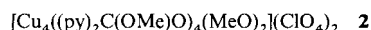


- [15] Die relative Konfiguration des Hauptdiastereomers wurde durch NOE-Experimente und durch Vergleich mit bekannten Verbindungen ermittelt. Die hier dargestellte, absolute Konfiguration wurde basierend auf unseren früheren Arbeiten [14] angenommen.
- [16] a) P. Knochel, *Chemtracts-Organic Chemistry* **1995**, 205–221; b) P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2117–2188.
- [17] Halogenmethylzinkverbindungen wurden ebenfalls hergestellt und als Cyclopropanierungsreagentien eingesetzt: a) T. Akiba, O. Tamura, M. Hashimoto, Y. Kobayashi, T. Katoh, K. Nakatani, M. Kamada, I. Hayakawa, S. Terashima, *Tetrahedron* **1994**, 50, 3905–3914; b) S. Miyano, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 1500–1503; c) J. Nishimura, J. Furukawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1375–1376.
- [18] P. Charreau, M. Julia, J. N. Verpeaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, 127, 275–282.
- [19] Hergestellt in drei Schritten aus Diiodmethan: a) LiHMDS, Allylbromid (63%); b)  $O_3$ ,  $NaBH_4$  (79%); c) TIPSOTf,  $Et_3N$  (94%), Tf = Trifluormethansulfonat.
- [20] Überraschenderweise wurde das gewünschte Cyclopropan nur in Gegenwart des chiralen Liganden **3** erhalten. Vermutlich ist **3** wichtig für die Stabilisierung des Reagens. Als Hauptnebenprodukt wurde 1-Triisopropylsilyloxy-2-propen isoliert, das sich wahrscheinlich durch Zersetzung des Carbens bildet.

## Das $[Cu_2(MeCO_2)_4(H_2O)_2]/(py)_2CO$ -System als Quelle für einen ungewöhnlichen siebenkernigen Komplex und einen neuartigen zwölkernigen „Schwungrad“-Cluster\*\*

Vasilis Tangoulis, Catherine P. Raptopoulou, Sofia Paschalidou, Evangelos G. Bakalbassis\*, Spyros P. Perlepes\* und Aris Terzis\*

Es sind eine Menge vielkerniger, faszinierender Übergangsmetallverbindungen mit ungewöhnlichen Symmetrien und Strukturmustern bekannt.<sup>[1]</sup> Die Synthesetechniken, die zur Herstellung solcher Komplexe verwendet werden,<sup>[2]</sup> die Bezüge einiger dieser Verbindungen zur Biologie<sup>[3]</sup> und die magnetischen Eigenschaften, die mit vielen miteinander wechselwirkenden paramagnetischen Zentren in einem einzigen Komplex verbunden sind,<sup>[4]</sup> steigern das Interesse an diesen Verbindungen. Umsetzungen von  $[Cu_2(MeCO_2)_4(H_2O)_2]$  mit Di-2-pyridylketon  $(py)_2CO$  führten zu interessanten mehrkernigen Kupfer(II)-Komplexen. So entstand aus dem System  $[Cu_2(MeCO_2)_4(H_2O)_2]/(py)_2CO/ClO_4^-$  in Wasser der aus zwei acetatverbrückten Cubaneinheiten bestehende Komplex **1**<sup>[5]</sup> und in Methanol der Komplex **2**,<sup>[6]</sup> in dem die vier Kupfer(II)-Zentren einzigartig perfekt rhombisch coplanar angeordnet sind. Wir vermuteten,



[\*] Prof. Dr. E. G. Bakalbassis

Laboratory of Applied Quantum Chemistry, Department of Chemistry  
Aristotle University of Thessaloniki  
GR-54006 Thessaloniki (Griechenland)  
Telefax: Int. + 31/997738  
E-mail: bakalbass@calliope.ccf.auth.gr

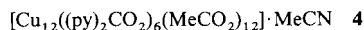
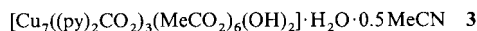
Prof. Dr. S. P. Perlepes, S. Paschalidou  
Department of Chemistry, University of Patras  
GR-26500 Patras (Griechenland)  
Telefax: Int. + 61/997118

Dr. A. Terzis, V. Tangoulis, Dr. C. P. Raptopoulou  
Institute of Materials Science, NRCPS „Demokritos“  
GR-15310 Aghia Paraskevi Attikis (Griechenland)  
Telefax: Int. + 1/6519430

E-mail: terzis@cyclades.nrcps.ariadne-t.gr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Greek General Secretariat of Research and Technology, vom Greek Secretariat of Athletics (OPAP) und von Athina Athanasiou unterstützt.

daß wir damit erst die Oberfläche dieser Chemie angekratzt hatten, und wandten uns deshalb den Produkten zu, die bei Reaktionen im  $[Cu_2(MeCO_2)_4(H_2O)_2]/(py)_2CO$ -System in Abwesenheit von  $ClO_4^-$ -Ionen entstehen. Hier berichten wir über die Kupfer(II)-Komplexe **3** und **4**, die ungewöhnliche Strukturmerkmale aufweisen; des weiteren beschreiben wir die magnetischen Eigenschaften von **3**, das wir in reiner Form erhalten konnten.



Die Umsetzung von  $[Cu_2(MeCO_2)_4(H_2O)_2]$  mit einem Äquivalent  $(py)_2CO$  in heißem MeCN lieferte eine tiefblaue Lösung. Wurde diese mit  $Et_2O/n$ -Hexan (1/1) überschichtet, erhielt man eine Mischung wohlgeformter grüner Kuben, violettblauer Prismen und himmelblauer Nadeln. Die Farb- und Formunterschiede der Kristalle erwiesen sich als vorteilhaft, da so die drei Verbindungen manuell getrennt werden konnten. Die grünen und die violettblauen Kristalle bestanden Röntgenstrukturanalysen zufolge aus **3** bzw. **4**, während die himmelblauen Nadeln, deren Analyse auf die Formel  $Cu(MeCO_2)((py)_2C(OH)O) \cdot MeCN$  führte, noch in einer zur Strukturanalyse tauglichen Form erhalten werden müssen. Nachdem die Identitäten von **3** und **4** bekannt waren, wurden die Molverhältnisse von  $[Cu_2(MeCO_2)_4(H_2O)_2]$  und  $(py)_2CO$  leicht modifiziert, um sie in reiner Form zu erhalten. Bisher gelang uns dies nur bei **3** mit niedrigen Reaktandenkonzentrationen.

Die Metallkomplexe **3** und **4** sind die ersten, die die *gem*-Diol-Form von  $(py)_2CO$  zweifach deprotoniert als Liganden enthalten. Dies resultiert aus dem hohen  $MeCO_2^-(py)_2C(OH)_2$ -Verhältnis (4:1, 4,7:1) bei der Synthese.

In Abbildung 1 ist die zentrale Struktureinheit des siebenkernigen Komplexes **3**<sup>[7]</sup> gezeigt, der ein  $(py)_2CO_2^-$ -Ion

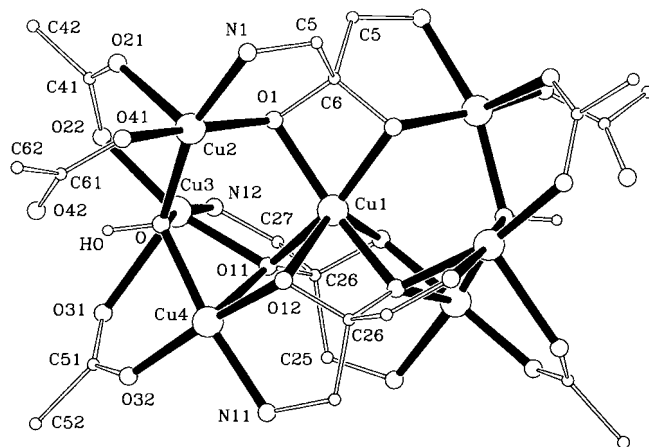
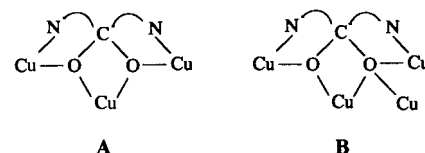


Abb. 1. Zentrale Struktureinheit von **3**. Die meisten Kohlenstoffzentren der Pyridinringe sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Durch die Zentren Cu1 und C6 verläuft eine zweizählige Drehachse. Ausgewählte Abstände [Å]: Cu–Cu 3.04–6.44, Cu–O 1.92–2.30, Cu–N 1.99–2.01.

$\mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1$ -verbrückend (A) und zwei  $\mu_4:\eta^1:\eta^2:\eta^3:\eta^1$ -verbrückend (B) sowie vier *syn,syn*- $\mu_2:\eta^1:\eta^1$ - $MeCO_2^-$ , zwei ein-



zählig bindende  $\text{MeCO}_2^-$ - und zwei  $\mu_3\text{-OH}^-$ -Liganden enthält. Durch die Zentren Cu1 und C6 verläuft eine zweizählige kristallographische Drehachse. Die vier Kupfer(II)-Zentren Cu1–Cu4 nehmen die Ecken eines verzerrten Tetraeders ein, und insgesamt bilden die sieben Metallionen wegen der zweizähligen Achse zwei Tetraeder mit einer gemeinsamen Spitze (Cu1). Die peripheren Metallzentren sind quadratisch-pyramidal von einem N- und vier O-Atomen umgeben ( $\text{CuNO}_4$ -Chromophore), während das Koordinationspolyeder um Cu1 als Zwischending zwischen einem trigonalen Prisma und einem trigonalen Antiprisma anzusehen ist ( $\text{CuO}_6$ -Chromophor). Nach unserem Wissen sind nur zwei weitere siebenkernige Kupfer(II)-Komplexe bekannt.<sup>[8]</sup>

Die Moleküle in Kristallen von **4** befinden sich auf kristallographischen Symmetriezentren.<sup>[7]</sup> Von seiner bemerkenswerten Struktur inspiriert (Abb. 2) und unter Einbeziehung der kürze-

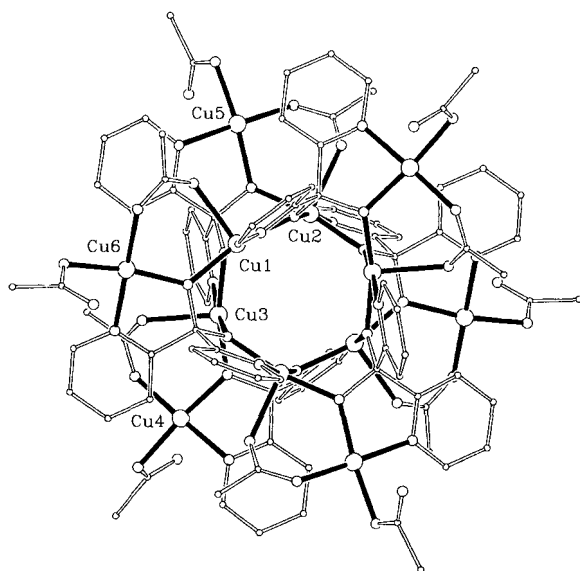
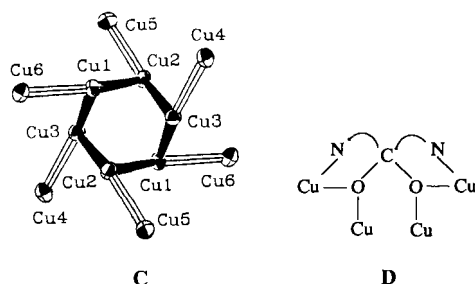


Abb. 2. Zentrale Struktureinheit von **4**. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Kupfer(II)-Zentren bezeichnet. Der Komplex befindet sich auf einem kristallographischen Symmetriezentrum. Ausgewählte Abstände [Å]: Cu–Cu 3.34–11.23, Cu–O 1.93–2.27, Cu–N 1.98–2.04.

sten Cu–Cu–Abstände bezeichnen wir dieses Molekül als molekulares „Schwungrad“ (**C**). Nach einer alternativen Betrachtungsweise bilden die inneren sechs Kupfer(II)-Zentren (Cu1–Cu3 und deren zentrosymmetrische Äquivalente) einen sesselförmigen Cluster, der sich innerhalb eines Clusters befindet, der aus den äußeren Metallzentren Cu4–Cu6 und deren zentrosymmetrischen Äquivalenten besteht und ebenfalls Sesselformkonformation aufweist. Alle  $(\text{py})_2\text{CO}_2^-$ -Liganden binden im  $\mu_4:\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1$ -Modus (**D**) an eines der äußeren und drei der



inneren Metallzentren. Sechs  $\text{syn,syn-}\mu_2:\eta^1:\eta^1\text{-MeCO}_2^-$ -Ionen verbrücken Kupfer(II)-Zentren der beiden Sessel, und ein einzähnig bindender Acetatligand vervollständigt die quadratisch-planare  $\text{NO}_3$ -Koordinationsumgebung eines jeden äußeren Metallzentrums. Die inneren Kupferzentren sind im wesentlichen quadratisch-pyramidal umgeben ( $\text{CuNO}_4$ -Chromophore). Verbindung **4** ist die zweite, die eine diskrete, zwölkernige Kupfer(II)-Einheit enthält und strukturell charakterisiert werden konnte; die andere ist der Komplex  $[\text{Cu}_{12}\text{L}_2(\text{OH})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>[9]</sup> in dem  $\text{H}_6\text{L}$  ein 30gliedriger makrocyclischer Ligand ist, der durch templatgesteuerte 3:3-Kondensation von 2,6-Diformyl-4-methylphenol mit 1,3-Diamino-2-hydroxypropan erhalten wurde. Daneben sind allerdings zwei große gemischte  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ -Spezies ( $\text{Ln}$  = Lanthanoid) bekannt, die  $\text{Cu}_{12}$ -Einheiten enthalten.<sup>[10]</sup> Soweit wir feststellen konnten, ist die Anordnung der Kupfer(II)-Zentren in **4** für alle Metalle beispiellos.

Wegen der geringen Menge an Kristallen von **4** war eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften nicht möglich. Bei **3** hingegen konnte die magnetische Suszeptibilität zwischen 300 und 4 K bei einer Feldstärke von 0.1 T gemessen werden. Es ergab sich eine insgesamt antiferromagnetische Kopplung: Der  $X_m T$ -Wert –  $X_m$  ist die molare Suszeptibilität pro Heptamer – sinkt von  $2.36\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$  bei Raumtemperatur auf  $0.435\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$  bei 4 K. Magnetische Messungen bei 3 K im Bereich von 0 bis 5 T sprechen für einen Grundzustand mit  $S = 1/2$ . Eine detaillierte Untersuchung der magnetischen und EPR-Eigenschaften von **3** wird derzeit durchgeführt.

### Experimentelles

0.24 g (0.60 mmol) festes  $[\text{Cu}_2(\text{MeCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  wurden unter Rühren in einer Lösung von 0.11 g (0.60 mmol)  $(\text{py})_2\text{CO}$  in 28 mL heißem MeCN gelöst. Die resultierende tiefblaue Lösung wurde mit 35 mL einer 1:1-Mischung aus  $\text{Et}_2\text{O}$  und *n*-Hexan überschichtet. Langsames Vermischen führte zum Auskristallisieren grüner Würfel von **3**, violettblauer prismatischer Kristalle von **4** und himmelblauer Nadeln einer bisher nicht näher identifizierten Verbindung. Die drei Produkte ließen sich manuell leicht trennen. Verwendete man 0.60 mmol  $[\text{Cu}_2(\text{MeCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , 0.51 mmol  $(\text{py})_2\text{CO}$ , 150 mL MeCN und 160 mL der  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ -Mischung, erhielt man nur grüne Würfel von **3** (Ausb. ca. 15%). Von beiden Komplexen konnten befriedigende C,H,N-Analysen erhalten werden. UV/Vis (DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm]): **3**: 338, 359, 375, 720. **4**: 345, 365, 580, 640.

Eingegangen am 25. Oktober 1996,  
veränderte Fassung am 5. Februar 1997 [Z 9688]

**Stichworte:** Dipyridylketonkomplexe • Koordinationschemie • Kupfer • Magnetische Eigenschaften

- [1] a) K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 823; b) R. C. Squire, S. M. J. Aubin, K. Folting, W. E. Streib, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 887; c) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *ibid.* **1995**, *107*, 2290 bzw. **1995**, *34*, 2119; d) S. Drüeke, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, E. L. Bominar, A. Sawaryn, H. Winkler, A. X. Trautwein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4477.
- [2] E. Libby, K. Folting, C. J. Huffman, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2549, zit. Lit.
- [3] a) U. Bossek, H. Hummel, T. Weyhermüller, K. Wiegardt, S. Russell, L. van der Wolf, U. Kolb, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1552, zit. Lit.; b) S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1994**.
- [4] a) M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6029; b) M. S. El Fallah, E. Rentschler, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *ibid.* **1996**, *35*, 3723, zit. Lit.; c) S. Teipel, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *ibid.* **1994**, *33*, 456; d) J. Sletten, A. Sorensen, M. Julve, Y. Journaux, *ibid.* **1990**, *29*, 5054; e) A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, J. G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2926.
- [5] V. Tangoulis, S. Paschalidou, E. G. Bakalbassis, S. P. Perlepes, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, *Chem. Commun.* **1996**, 1297.
- [6] V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, S. Paschalidou, E. G. Bakalbassis, S. P. Perlepes, A. Terzis, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [7] Kristallstrukturanalysen: **3**:  $\text{C}_{46}\text{H}_{47.5}\text{Cu}_7\text{N}_{6.5}\text{O}_{21}$ ,  $0.20 \times 0.30 \times 0.55\text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $I2/a$ ,  $a = 19.476(3)$ ,  $b = 14.406(3)$ ,  $c = 21.362(4)\text{ Å}$ ,  $\beta = 109.53(1)^\circ$ ,  $V = 5649(2)\text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.731\text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ .

MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71071 \text{ \AA}$ ),  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan, 5121 gemessene Reflexe, davon 4977 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0407$ ), die alle in der Verfeinerung verwendet wurden. Lorentz- und Polarisationskorrektur,  $\mu = 2.60 \text{ mm}^{-1}$  [ $A/\sigma$ ] $_{\text{max}} = 0.321$ , 419 verfeinerte Parameter,  $R1 = 0.0409$  (für 3762 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.1000$  (gegen  $|F^2|$ ). Max./min. Restelektronendichte in der letzten Differenzkarte  $0.854/-0.374 \text{ e \AA}^{-3}$ . **4**:  $\text{C}_{92}\text{H}_{87}\text{Cu}_{12}\text{N}_{13}\text{O}_{36}$ ,  $0.3 \times 0.4 \times 0.6 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $I2/a$ ,  $a = 27.653(3)$ ,  $b = 16.366(2)$ ,  $c = 29.058(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.37(1)^\circ$ ,  $V = 12328(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 1.462 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ , MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan, 11124 gemessene Reflexe, davon 10851 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0215$ ), die alle in der Verfeinerung verwendet wurden. Lorentz-, Polarisations- und  $\Psi$ -Scan-Korrektur,  $\mu = 2.099 \text{ mm}^{-1}$ , [ $A/\sigma$ ] $_{\text{max}} = 0.436$ , 781 verfeinerte Parameter,  $R1 = 0.0483$  (für 7559 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.1408$  (gegen  $|F^2|$ ). Max./min. Restelektronendichte in der letzten Differenzkarte  $1.936/-0.364 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die Kristalle wurden an Luft montiert und in einer Kapillare, die einige Tropfen Mutterlauge enthielt, vermessen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden unter Verwendung von SHELXS-86 gelöst und mit Volle-Matrix-kleinst-Quadrate-Techniken gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93). Alle Nichtwasserstoffatome (außer denen der Solvensmoleküle) wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome (außer denen der Acetatliganden sowie der OH-Gruppen in **3** bzw. der  $(\text{py})_2\text{CO}_3^{2-}$ -Liganden in **4**) wurden in Differenzkarten lokalisiert und ihre Positionen isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-170“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

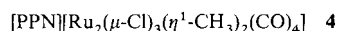
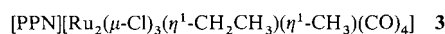
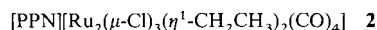
- [8] a) A. J. Blake, R. O. Gould, C. M. Grant, P. E. Y. Milne, D. Reed, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 195; b) J. A. Real, G. De Munno, R. Chiappetta, M. Julve, F. Lloret, Y. Journaux, J.-C. Colin, G. Blondin, *ibid.* **1994**, *106*, 1223 bzw. **1994**, *33*, 1184.  
 [9] S. S. Tandon, L. K. Thompson, J. N. Bridson, C. Benelli, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5507.  
 [10] a) A. J. Blake, R. O. Gould, P. E. Y. Milne, R. E. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1453; b) X.-M. Chen, S. M. J. Aubin, Y.-L. Wu, Y.-S. Yang, T. C. W. Mak, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9600.

## Bildung von Alkyl(dicarbonyl)(chloro)ruthenium-Dimeren bei der Ru-katalysierten Addition von Alkylformiaten an Ethen\*\*

Sylvie Fabre, Philippe Kalck\* und Guy Lavigne\*

Der Komplex  $[\text{PPN}][\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  **1** ( $\text{PPN} = (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$ ) ist eine geeignete Katalysatorvorstufe für die Hydroesterifizierung von Ethen mit Methylformiat zu Methylpropionat<sup>[1]</sup> (100% Umsatz, 99% Selektivität, Umsatzfrequenz zu Beginn der Reaktion:  $\text{TOF}_0 = 700 \text{ h}^{-1}$ ).<sup>[1–3]</sup> Zur Identifizierung der aktiven Spezies brachen wir die Reaktion durch Abkühlen ab, sobald die maximale Aktivität erreicht war. Dabei erhielten wir einen Feststoff, dessen  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden (2017(s), 1945(s)  $\text{cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu denen der aktiven Katalysatorlösung (2003(s, br.), 1918(s, br.)  $\text{cm}^{-1}$ ) nur geringfügig verschoben sind. Nach dem NMR-Spektrum in Lösung besteht der

Feststoff aus den einander sehr ähnlichen Komplexen **2–4**, deren  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für Ru-gebundene Ethyl- und Methylgruppen charakteristisch sind.



In Einkristallen dieser Mischung liegt nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse<sup>[4]</sup> eine statistische Packung aus isomorphen Einheiten dieser drei Komplexe vor, die sich nur in den Alkylgruppen unterscheiden. Die Kristallstruktur von **2**, der ersten dieser Verbindungen, die in reiner Form erhalten wurde, ist in Abbildung 1 dargestellt.<sup>[5]</sup> Dieser erste ternäre Alkyl-

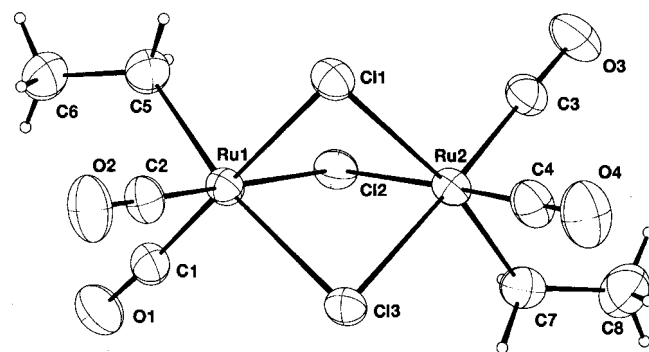
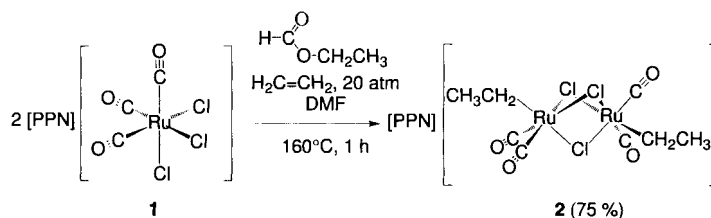


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der anionischen Einheit von **2**. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: Ru1-Cl1 2.473(1), Ru1-Cl2 2.481(1), Ru2-Cl2 2.486(1), Ru2-Cl3 2.454(1), Ru1-Cl3 2.584(1), Ru2-Cl1 2.603(1), Ru1-C5 2.115(5), Ru2-C7 2.115(7), C5-C6 1.472(8), C7-C8 1.467(8); Ru1-C5-C6 119.8(4), Ru2-C7-C8 121.4(4).

(carbonyl)(chloro)rutheniumkomplex ist ein Chlorid-verbrückter flächenverknüpft-bisoktaedrischer (face sharing bioctahedral (FSBO)) Komplex.<sup>[6,7]</sup> Streng stereospezifisch wird dabei das *gauche*-Isomer gebildet, wie NMR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen wurde.

Die beiden weiteren Bestandteile der Mischung wurden NMR-spektroskopisch als das asymmetrische Ethylmethylderivat **3** bzw. als das Bismethylderivat **4** identifiziert; gestützt werden diese Befunde durch das Auftreten von entsprechenden Molekülionen-Multipletts im Elektrospray-Massenspektrum der ursprünglichen Mischung. Die Ethylgruppen in **2** und **3** werden vermutlich durch Etheninsertion in die Metall-Hydrid-Bindung einer nicht nachgewiesenen Hydridzwischenstufe eingebaut. Überraschend war die Anwesenheit der Ru-gebundenen Methylgruppen, die entweder aus Methylformiat oder DMF stammen. Daß das Alkylformiat die Quelle der Methylgruppen ist, wurde anhand von Kontrollversuchen mit Ethylformiat statt Methylformiat unter ansonsten identischen Bedingungen nachgewiesen: Das Bisethylderivat **2** wurde so erstmals in reiner



[\*] Prof. P. Kalck, S. Fabre  
 Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse  
 Institut National Polytechnique  
 118 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)  
 Telefax: Int. + 561175600  
 Dr. G. Lavigne  
 Directeur de Recherches CNRS  
 Laboratoire de Chimie de Coordination associé à l'Université Paul Sabatier et à l'Institut National Polytechnique  
 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)  
 Telefax: Int. + 561553003  
 E-mail: lavigne@lcc-toul.lcc-toulouse.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CNRS, vom ENSCT und von „Région Midi Pyrénées“ gefördert. Wir danken Noël Lugan und Herbert D. Kaesz für hilfreiche Diskussionen.