

MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71071 \text{ \AA}$), $T = 298 \text{ K}$, θ -2 θ -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/σ] $_{\text{max}} = 0.321$, 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 α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 298 \text{ K}$, θ -2 θ -Scan, 11124 gemessene Reflexe, davon 10851 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0215$), die alle in der Verfeinerung verwendet wurden. Lorentz-, Polarisations- und Ψ -Scan-Korrektur, $\mu = 2.099 \text{ mm}^{-1}$, [A/σ] $_{\text{max}} = 0.436$, 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).

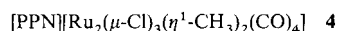
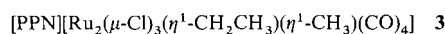
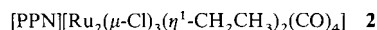
- [8] a) A. J. Blake, R. O. Gould, C. M. Grant, P. E. Y. Milne, D. Reed, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 195; b) J. A. Real, G. De Munno, R. Chiappetta, M. Julve, F. Lloret, Y. Journaux, J.-C. Colin, G. Blondin, *ibid.* **1994**, *106*, 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^[1] (100% Umsatz, 99% Selektivität, Umsatzfrequenz zu Beginn der Reaktion: $\text{TOF}_0 = 700 \text{ h}^{-1}$).^[1–3] 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) cm^{-1}) im Vergleich zu denen der aktiven Katalysatorlösung (2003(s, br.), 1918(s, br.) cm^{-1}) nur geringfügig verschoben sind. Nach dem NMR-Spektrum in Lösung besteht der

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



In Einkristallen dieser Mischung liegt nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse^[4] 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.^[5] Dieser erste ternäre Alkyl-

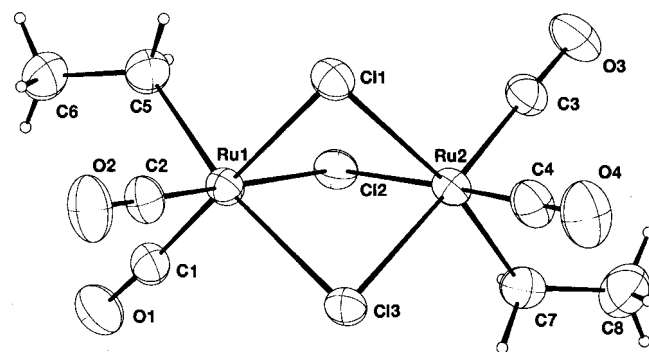
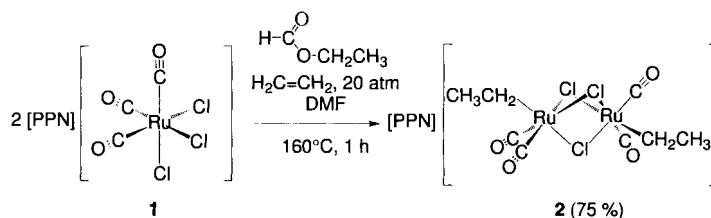


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der anionischen Einheit von **2**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Ru1-Cl1 2.473(1), Ru1-Cl2 2.481(1), Ru2-Cl2 2.486(1), Ru2-Cl3 2.454(1), Ru1-Cl3 2.584(1), Ru2-Cl1 2.603(1), Ru1-C5 2.115(5), Ru2-C7 2.115(7), C5-C6 1.472(8), C7-C8 1.467(8); Ru1-C5-C6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

(carbonyl)(chloro)rutheniumkomplex ist ein Chlorid-verbrückter flächenverknüpft-bisoktaedrischer (face sharing bioctahedral (FSBO)) Komplex.^[6,7] 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 Moleküllionen-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



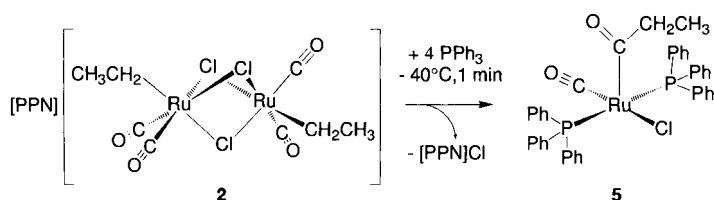
[*] Prof. P. Kalck, S. Fabre
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse
Institut National Polytechnique
118 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 561175600
Dr. G. Lavigne
Directeur de Recherches CNRS
Laboratoire de Chimie de Coordination associé à l'Université Paul 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.

Form erhalten (75% Ausbeute); diese Eintopfsynthese eröffnet somit einen direkten Zugang zu dieser Verbindung. In weiteren Kontrollexperimenten wurde bestätigt, daß **2** nur dann entsteht, wenn sowohl Ethen als auch Ethylformiat vorhanden sind.

Setzt man **2** als Katalysatorvorstufe in Gegenwart von Chlorid-Ionen (unter ansonsten gleichen experimentellen Bedingungen wie im Versuch mit **1**)^[1b] mit Methylformiat um, so entsteht in 1 h bei 94% Umsatz und mit 84% Selektivität Methylpropionat (TOF₀ = 650 h⁻¹). Die Chlorid-Ionen werden bei 25 °C rasch eingebaut, was IR-spektroskopisch anhand des augenblicklichen Auftretens eines ν(CO)-Bandenmusters verfolgt werden kann, das dem des aktiven Katalysators in Lösung ähnelt. Angesichts früherer Befunde^[6] über ligandeninduzierte Umwandlungen zwischen flächenverknüpft-bisoktaedrischen, kantenverknüpft-bisoktaedrischen und einkernigen oktaedrischen Komplexen vermuteten wir, daß unter katalytischen Bedingungen ähnliche reversible Umwandlungen durch die Halogenid-Ionen oder durch die Substrate ausgelöst werden. Die dabei entstehenden einkernigen Alkylspezies werden möglicherweise durch die Koordination mit DMF-Molekülen geringfügig stabilisiert. Das NMR-spektroskopisch nachgewiesene Chloridaddukt wurde nicht isoliert.

Um zu prüfen, ob auch andere Nucleophile die erwartete Spaltung auslösen, setzten wir **2** mit Triphenylphosphan um. Bis zu vier Äquivalente dieses Liganden wurden innerhalb von Sekunden bei Temperaturen über -40 °C verbraucht, wobei ausschließlich der neutrale, einkernige Acyl-Komplex **5** entsteht.



Die Addition des Phosphans führt zum Verlust eines Halogenid-Ions, zur Spaltung der Dimetalleinheit sowie zur Wanderung und Insertion eines CO-Liganden; sie ermöglicht somit einen neuen und einfachen Zugang zu einer bekannten Verbindung^[9] aus der Familie der koordinativ ungesättigten penta-koodinierten 16-Elektronen-Verbindungen [Ru{C(O)R}(CO)(PR'₃)₂X] (R' = Alkyl, Aryl).^[9,10] Der Acylligand in **5** ist η¹-koodiniert (Abb. 2),^[8] der im Iodidderivat [Ru{η²-C(O)CH₃}(CO)(PPh₃)₂I] dagegen η².^[10b] Dies ist in Einklang mit theoretischen Vorhersagen, nach denen das Chlorid-Ion ein besserer σ + π-Elektronendonator ist als das Iodid-Ion (siehe hierzu die von Caulton et al. vorgeschlagene Skala für ähnliche „π-stabilisierte ungesättigte“ Verbindungen^[11]).

Alkyl-Komplexe, die aus der metallvermittelten Spaltung der O-Alkyl-Bindung eines Esters resultieren, sind nur selten nachgewiesen worden.^[12,13] Sie sind aber als Zwischenstufen in Ru-katalysierten Reaktionen wie der selektiven Alkylierung aromatischer Verbindungen mit Alkylformiaten^[14] oder der Synthese von 2-Butanon aus Ethen und Methylformiat^[15] anzunehmen. Die reproduzierbare Bildung solcher Komplexe in hoher Ausbeute durch eine katalytische Reaktion, bei der die Esterfunktion vollständig an Ethen addiert wird,^[1b] gibt daher einige Rätsel auf. Vermutlich sind die Alkyl-Komplexe **2–4** nicht am katalytischen Kreisprozeß beteiligt, wenngleich sie nachweislich hocheffiziente Katalysatorvorstufen sind. Ungeklärt ist, an welcher Stelle des Reaktionsfolge diese Komplexe auftreten. Wenn sie im Verlauf der katalytischen Reaktion entstünden, hätte das – wegen der vorübergehenden Metallierung der Methylgruppen – den Verlust der Selektivität zur Folge, und es würde neben

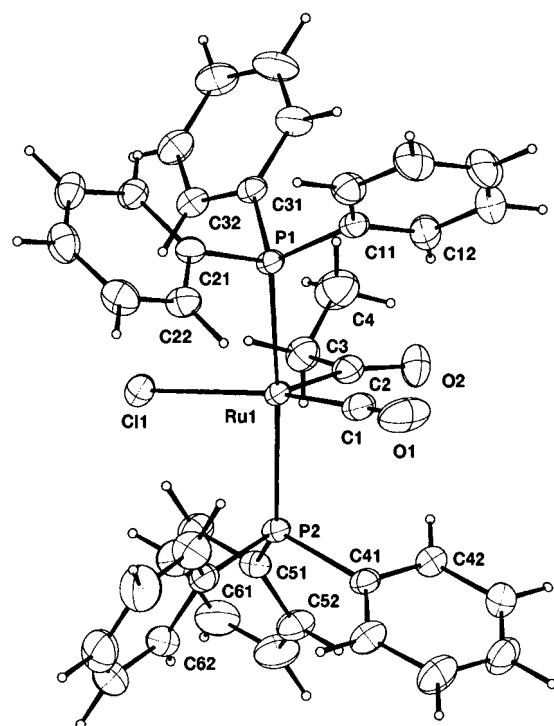
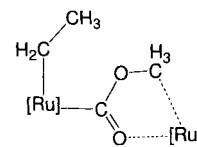


Abb. 2. Perspektivische Ansicht des Komplexes **5**. Ausgewählte Abstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Ru1-Cl1 2.441(1), Ru1-C1 1.806(3), C1-O1 1.100(3), Ru1-C2 1.976(2), C2-O2 1.191(3), C2-C3 1.537(4), C3-C4 1.493(4), Ru1-P1 2.383(1), Ru1-P2 2.386(1), Ru1-C2-O2 129.4(2), O2-C2-C3 119.9(2), Ru1-C2-C3 129.4(2), 110.8(2), Cl1-Ru1-C2 115.80(8), C2-Ru1-C1 90.1(1), C1-Ru1-Cl1 154.1(1).

Methylpropionat auch Methylacetat entstehen. Dies ist aber nicht der Fall.^[1b] Wahrscheinlicher ist, daß die Komplexe **2–4** nur dann gebildet werden, wenn die Reaktion durch einfrieren abgebrochen wird. Der Befund, daß die Alkylgruppen, die aus Ethen oder aus dem Alkylformiat stammen, schließlich von verschiedenen Metallzentren gebunden werden, deutet auf einen Mechanismus, nach dem das Alkylformiatmolekül mit zwei zunächst voneinander unabhängigen Metallzentren – möglicherweise schrittweise – wechselwirkt: 1) Durch oxidative Addition der Formylgruppe an ein Ru-Zentrum entsteht eine Alkoxycarbonyl-Hydrido-Spezies,^[16] in die rasch Ethen inseriert werden kann (woraufhin gewöhnlich das Alkylpropionat reaktiv eliminiert wird). 2) Stoppt man den Nachschub an Ethen, wird die intermolekulare Assoziation der unterschiedlichen Intermediate begünstigt: So kann die Ethyl(alkoxycarbonyl)-Zwischenstufe an der Alkylalkoxycarbonylgruppe mit einem weiteren Intermediat wechselwirken (Schema 1),^[17] das infolge der Abspaltung des schwach koordinierenden Ethenmoleküls koordinativ ungesättigt ist.^[19] Durch anschließende Spaltung der O-C(sp³)-Bindung, Verlust von CO₂^[18] und statistische Aggregation der so entstandenen ungesättigten Fragmente würde dies zur Metallierung der Alkylgruppe führen.

In einigen wenigen Fällen findet aggregieren die koordinativ ungesättigten einkernigen Halogenoruthenium-Komplexfragmente über die Bildung von Halogenidbrücken zu mehrkernigen Spezies.^[7] Diese können – wie auch die durch Koordination von Donor-Lösungsmittelmolekülen gebildeten Intermediate – als temporäres Reservoir für reaktive, koordinativ ungesättigte Zwischenstufen im Katalysezyklus angesehen werden.



Schema 1.

Mit einfachen Carbonyl(chloro)rutheniumkomplexen können also die sonst eher schwierige Spaltung der O-C(sp³)-Bindung von Alkylformiaten erreicht und die resultierenden Alkylgruppen stabilisiert werden, die dann zur C-C-Verknüpfung unter außerordentlich milden Bedingungen genutzt werden können.^[20]

Experimentelles

Die experimentellen Bedingungen zur Herstellung von 2–4 entsprechen denen, die bereits veröffentlicht wurden [1 b], nur daß 1) eine größere Menge an 1 eingesetzt wurde ([Formiat]/[1] = 135), um die Isolierung der Komplexe zu erleichtern, und 2) kein NEt₃ zugegeben wurde.

Gemisch aus 2–4: 1 (0.5 g, 0.6 mmol) und Methylformiat (5 mL, 81 mmol) wurden in DMF (Aldrich, 99proz.; 15 mL) mit Ethen (*p*(C₂H₄) = 20 atm) bei 160 °C umgesetzt (*p*(C₂H₄) = 42 atm). Die Mischung wurde auf 0 °C abgekühlt, nachdem der Ethylenruck auf 40 atm abgesunken war. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und der feste Rückstand aus Ethanol/Heptan bei –20 °C umkristallisiert.

Es wurden 160 mg eines weißen, kristallinen Feststoffs erhalten.

2: wie für das Gemisch aus 2–4 beschrieben, allerdings mit Ethyl- statt Methylformiat. Ausbeute: 230 mg, 75%.

Ohne Alkylformiate wurde unter sonst gleichen Bedingungen nur die bekannte Zwischenstufe [PPN][Ru(CO)₂(Cl)₂](DMF) erhalten [1 b]; diese reagierte mit Methylformiat, aber ohne Ethen (ersetzt durch N₂) zu einer Hydrido-Spezies (¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = –19.20), die bisher nur unvollständig charakterisiert werden konnte.

Spektroskopische Daten von 2: IR (CD₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2017 (s), 1945 (s) cm^{–1} (CO); ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.30 (t, CH₂CH₃, *J*(H-H) = 8 Hz), 2.14 (q, CH₂CH₃, *J*(H-H) = 8 Hz), 7.4–7.8 (m, PPN⁺); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 12.91 (CH₂CH₃), 21.60 (CH₂CH₃), 125–135 (PPN⁺), 198.38, 197.95 (CO).

NMR-spektroskopische Daten von 3 und 4 (nicht trennbare Mischung): ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.79, 0.80 (s, CH₃, 3 und 4), 2.16 (m, CH₂CH₃, 3), 1.30 (t, CH₂CH₃, 3, *J*(H-H) = 8 Hz), 7.4–7.8 (m, PPN⁺); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = –8.85, –8.89 (CH₃, 3 und 4), 12.99 (CH₂CH₃, 3), 21.61 (CH₂CH₃, 3), 115–135 (PPN⁺), 197.46, 197.77, 197.88, 198.29 (CO, 3 und 4).

5: Zu einer Lösung von 2 (100 mg, 0.10 mmol) in CH₂Cl₂ gab man bei –40 °C 110 mg PPh₃ (0.40 mmol). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der gelbe Rückstand mit Methanol gewaschen und aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert: 130 mg (68%) 5. IR: $\tilde{\nu}$ = 1947 (s) (CO), 1637 (m) (C=O); ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.34 (t, COCH₂CH₃, ³*J*(H-H) = 7.2 Hz), 2.22 (q, COCH₂CH₃), 7.3–7.5 (m, PPh₃); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 10.47 (COCH₂CH₃), 46.67 (COCH₂CH₃), 204.26 (t, CO, ²*J*(P-C) = 14.7 Hz), 244.05 (t, COCH₂CH₃, ²*J*(P-C) = 7.3 Hz); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = 33.60 (PPh₃).

Eingegangen am 8. November 1996 [Z9743]

Stichworte: Acylierungen · Alkylierungen · Homogene Katalyse · Ruthenium

- [1] a) G. Lavigne, N. Luga, P. Kalck, J.-M. Soulié, O. Lerouge, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10669–10670; b) N. Luga, G. Lavigne, J.-M. Soulié, P. Kalck, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *Organometallics* **1995**, *14*, 1713–1731.
- [2] Aktuelle Übersichtsartikel über Alkylformiate: a) G. Jenner, *Appl. Catal. A* **1995**, *121*, 25–44; b) W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207–2221.
- [3] Grundlegende Literatur zur Ru-katalysierten Hydroveresterung von Olefinen: a) P. Isnard, B. Denise, R. P. A. Sneed, J. M. Cognion, P. Durual, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, 135–139; b) W. Keim, J. Becker, *J. Mol. Catal.* **1989**, *54*, 95–101; c) T. Kondo, S. Yoshii, Y. Tsuji, Y. Watanabe, *ibid.* **1989**, *50*, 31–38; d) C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit (Atochem), *Eur. Pat. Appl.*, 449 693 A, **1991**; e) C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1173–1174; f) Y. Suzuki, H. Katoh, Y. Ishii, M. Hidai, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *95*, 129–133.
- [4] a) Kristallstrukturdaten: monoklin, *P*2₁/c, *a* = 9.545(2), *b* = 21.980(2), *c* = 22.095(2) Å, β = 99.52(1)°, *V* = 4571(1) Å³, *R*_w = 0.039, *R* = 0.036; b) gleiche Gesamtgeometrie wie 2 [5a]; die gemessenen großen Temperaturfaktoren für die β-Kohlenstoffatome der Alkylgruppen sind im Einklang mit einer partiellen Besetzung dieser Positionen, die sich daraus ergibt, daß an den Ru-Zentren abwechselnd Methyl- und Ethylgruppen gebunden sind.
- [5] a) Kristallstrukturdaten von 2: monoklin, *P*2₁/n, *a* = 11.476(2), *b* = 9.651(1), *c* = 40.507(5) Å, β = 95.2(2)°, *V* = 4452 Å³, *R* = 0.025, *R*_w = 0.0249. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100027“ 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 CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [6] FSBO-Komplexe von anderen Metallen als Ruthenium: a) F. A. Cotton, J. L. Eglin, S.-J. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4015–4016; b) R. Poli, J. C. Gordon, *ibid.* **1992**, *114*, 6723–6734.
- [7] FSBO-Ru-Komplexe: a) R.-A. Sanchez-Delgado, U. Thewalt, N. Valencia, A. Andriollo, R.-L. Marquez-Silva, J. Puga, H. Schöhlhorn, H. P. Klein, B. Fontal, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1097–1106, zit. Lit.; b) I. S. Thorburn, S. J. Rettig, B. R. James, *ibid.* **1986**, *25*, 234–240; c) A. M. Joshi, I. S. Thorburn, S. Rettig, B. R. James, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*–200, 283–296; d) A. M. Joshi, K. S. MacFarlane, B. R. James, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 161–167; e) K. Mashima, T. Hino, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Dalton* **1992**, 2099–2107; f) T. Ohta, Y. Tonomura, K. Nozaki, H. Takaya, H. K. Mashima, *Organometallics* **1996**, *15*, 1521–1523; g) D. Touchard, S. Guesmi, M. Bouchaib, P. Haquette, A. Daridor, P. H. Dixneuf, *ibid.* **1996**, *15*, 2579–2581.
- [8] Kristallstrukturdaten von 5 [5b]: triklin, *P* $\bar{1}$, *a* = 10.666(2), *b* = 20.414(3), *c* = 10.389(2) Å, α = 89.42(1), β = 119.51(2), γ = 100.76(1)°, *V* = 1925 Å³, *R* = 0.028, *R*_w = 0.032.
- [9] Der in Form von zwei Isomeren vorliegende Komplex wurde ursprünglich aus [RuHCl(CO)₂(PPh₃)₂] synthetisiert und nur unvollständig charakterisiert: K. R. Grundy, J. Jenkins, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, 77–85.
- [10] a) C. Bohanna, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, E. Onate, L. A. Oro, *Organometallics* **1995**, *14*, 4685–4696; b) W. R. Roper, G. E. Taylor, J. M. Waters, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, C46–C48; c) S. M. Maddock, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. Wright, *Organometallics* **1996**, *15*, 1793–1803; d) H. Werner, M. A. Esteruelas, H. Otto, *ibid.* **1986**, *5*, 2295–2299; e) R. B. Bedford, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 94–96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 95–97.
- [11] a) J. T. Poulton, K. Foltz, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3190–3191; b) J. T. Poulton, M. P. Sigalas, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *ibid.* **1993**, *32*, 5490–5501.
- [12] a) S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7577–7585; b) C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *ibid.* **1979**, *101*, 1742–1751; c) R. L. Pruett, R. T. Kacmarcik, *Organometallics* **1982**, *1*, 1693–1699.
- [13] a) A. Yamamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 111–147, zit. Lit.; b) T. Yamamoto, J. Ishizu, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6863–6869; c) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 623–624.
- [14] T. Kondo, S. Kajiya, S. Tantanon, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 83–91.
- [15] G. Jenner, A. Ben Taleb, *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, 31–43.
- [16] a) D. L. Thorn, *Organometallics* **1982**, *1*, 197–204; b) D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3525–3526; c) C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, C9–C11.
- [17] Bemerkenswerterweise wurde kürzlich eine intermolekulare Assoziation einkerniger Methoxycarbonyl-Rutheniumkomplexe beschrieben: G. Süss-Fink, J.-M. Soulié, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, Y. Sasaki, *Organometallics* **1996**, *15*, 3416–3422.
- [18] Nach dem Abbruch der Reaktion wurden in der Gasphase gaschromatographisch geringe Mengen an CO₂ sowie an Methan (je nach Alkylformiatquelle), aber kein CO nachgewiesen.
- [19] a) Auch die Abspaltung von HCl [19 b] aus flüchtigen Hydrido-Zwischenstufen könnte zu einer koordinativ ungesättigten Spezies führen, die dann die Spaltung der O-C(sp³)-Bindung des Esters und Kondensation der Fragmente ermöglicht; b) V. V. Grushin, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 279–286.
- [20] Anmerkung bei der Korrektur (1. April 1997): Der Alkylkomplex 2 kann auch in Abwesenheit von Alkylformiat (allerdings weniger effizient) aus Ethen gebildet werden, wie wir kürzlich feststellten. In diesem Fall ist Wasser die einzige Wasserstoffquelle: C. Andres, S. Fabre, B. de Bonneval, G. Lavigne, P. Kalck, noch unveröffentlichte Ergebnisse.