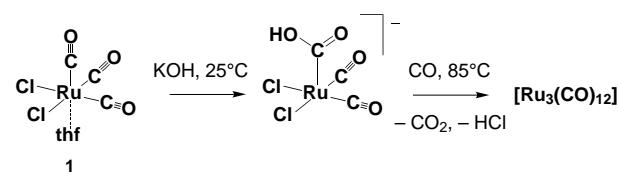


- [5] Ein Beispiel zur Fluorid-katalysierten Reaktion von Allylsilanen mit Aldehyden: a) A. Hosomi, A. Shirahata, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3043; siehe auch b) E. Nakamura, M. Shimizu, I. Kuwajima, J. Sakata, K. Yokoyama, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 932.
- [6] Bei Zugabe äquimolarer Mengen an (*R*)-BINAP zu AgF in MeOH bildete sich zusätzlich zum reaktiven 1:1-Komplex eine beträchtliche Menge des inerten 2:1-Komplexes aus (*R*)-BINAP und AgF. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen in CD₃OD bei verschiedenen Mischungsverhältnissen ergaben, daß eine 0.6/1-Mischung den gewünschten 1:1-Komplex liefert, ohne daß erhebliche Mengen des 2:1-Komplexes gebildet werden.
- [7] H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 629. (*R*)- und (*S*)-*p*-Tol-BINAP sind kommerziell erhältlich (AZmax).
- [8] Aliphatische Aldehyde reagierten unter den Standardreaktionsbedingungen nicht. Die Reaktion mit Hydrozimatdehyd bei -20 °C (30 min) und dann bei Raumtemperatur (8 h) lieferte z.B. das Allylprodukt in nur 3% Ausbeute und mit 85% ee.
- [9] a) G. Courtois, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, 1; b) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 555.
- [10] A. Yanagisawa, A. Ishiba, H. Nakashima, H. Yamamoto, *Synlett* **1997**, 88.
- [11] Das ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CH₃OD, 25 °C, CH₃OD; δ = 49.0) zeigte ein neues Signal bei δ = 50.7, das (CH₃O)₃SiF zugeschrieben werden kann. Die Bildung dieser Verbindung weist auf eine Crotylsilber-Spezies hin. Signale, die dieser Spezies oder hydrolysierten Butenen zugeordnet werden könnten, wurden nicht beobachtet.
- [12] R. W. Hoffmann, T. Herold, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 375.
- [13] a) M. Kusakabe, Y. Kitano, Y. Kobayashi, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2085; b) U. S. Racherla, Y. Liao, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6614.
- [14] a) M. Riediker, R. O. Duthaler, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 494; b) K. Sugimoto, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2322.
- [15] Eine andere Methode zur Herstellung der racemischen Verbindungen: a) C. Chen, Y. Shen, Y.-Z. Huang, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1395; eine Methode zur analytischen Racematspaltung der racemischen Verbindung: b) R. L. Halterman, W. R. Roush, L. K. Hoong, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1152.



Schema 1. Reaktion von **1** mit KOH.

als eine reduktive Eliminierung von HCl^[2, 3] aus einem instabilen „sauren“^[4] Hydridointermediat. Dieses ist zwar schwer faßbar, neigt jedoch in Gegenwart von Alkenen oder Alkinen zu Insertionsreaktionen.^[1, 5, 6] Als wir KOH durch $[\text{NEt}_4][\text{OH}]$ ersetzen, um hochkonzentrierte Lösungen des Hydroxycarbonyladduktes für eine ¹³C-NMR-Untersuchung zu erhalten, stellten wir überraschenderweise fest, daß bereits bei Raumtemperatur eine merkliche CO_2 -Entwicklung eintrat, deren Ausmaß offensichtlich sowohl von der Art des Gegenions als auch von der Konzentration abhing.

Bei Zugabe von einem Äquivalent einer konzentrierten Lösung von $[\text{NEt}_4][\text{OH}]$ in Methanol (1 mL, 1.5 M) zu einer Probe von festem **1** (500 mg, 1.5 mmol) bei 25 °C löste sich der Komplex innerhalb von Sekunden unter Gasentwicklung (starke ν(CO_2)-IR-Bande bei 2338 cm⁻¹) und intensiver Rotfärbung der Lösung auf. Kurz darauf fiel nahezu quantitativ ein orangerotes, mikrokristallines Produkt aus. Qualitativ hochwertige homogene Einkristalle dieses Produktes wurden erhalten, indem **1** vor der Zugabe des Hydroxids in einer möglichst geringen Menge Ethanol oder Methanol (1–2 mL) gelöst wurde. Dieser in 90–95 % Ausbeute erhaltene Komplex wurde auf Grundlage einer Röntgenstrukturanalyse,^[7] die seine polymere Natur offenbarte (Abbildung 1), als **2** formuliert (Schema 2).

Die Struktur von **2** beruht auf der diskreten Assoziation identischer monoanionischer, dimerer Einheiten. Das Grund-

Neuartige polymere Carbonylhalogeno-ruthenium(II)-Polyanionen: rationales Design und Selbstreorganisation in Gegenwart von CO_2 und H_2O^{**}

Luc Maurette, Bruno Donnadieu und Guy Lavigne*

Professor René Poilblanc zum 65. Geburtstag gewidmet

Wir haben vor kurzem darüber berichtet, daß Ru^{II} leicht zu Ru⁰ reduziert werden kann, und zwar durch Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{thf})]$ **1** mit KOH und anschließende thermisch induzierte Decarboxylierung des zunächst gebildeten Hydroxycarbonyladduktes bei 85 °C unter CO (1 atm) unter Bildung von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (Schema 1).^[1] Wir verstehen diese Reaktion

[*] Dr. G. Lavigne, Dipl.-Chem. L. Maurette, Dr. B. Donnadieu
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse, Cedex 4 (Frankreich)
Fax: (+33) 5-61-55-30-03
E-mail: lavigne@lcc-toulouse.fr

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS unterstützt. Wir danken Dr. Noël Lugan, Prof. Giuseppe Fachinetti und Dr. Tiziana Funaioli für hilfreiche Diskussionen.

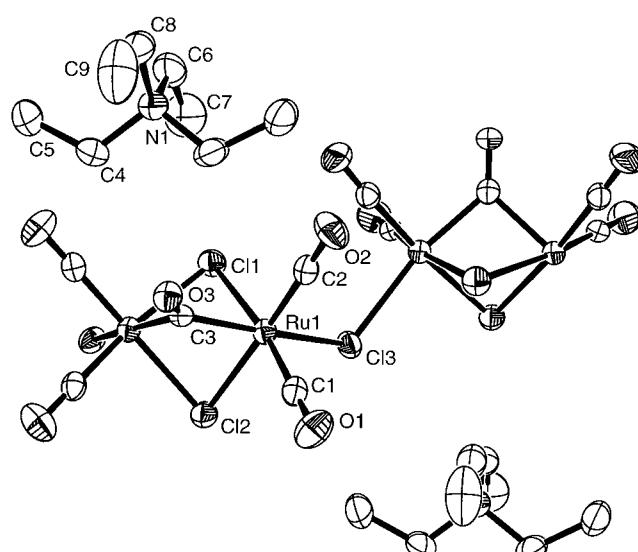
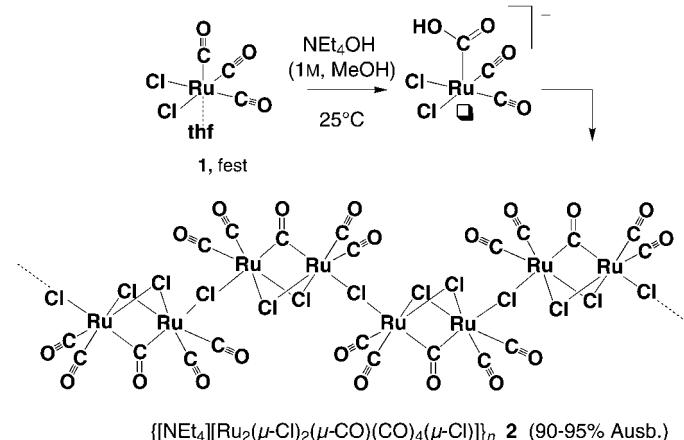


Abbildung 1. Perspektivische Ansicht von zwei aufeinanderfolgenden Einheiten des polymeren Polyanions **2**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru1-Ru1* 2.964(1), Ru1-C1 1.842(6), Ru1-C2 1.838(6), Ru1-C3 2.031(6), Ru1-Cl1 2.499(2), Ru1-Cl2 2.489(2), Ru1-Cl3 2.614(2); Ru1-Cl3-Ru1* 113.24(8), Cl1-Ru1-Cl2 84.81(6), Cl1-Ru1-Cl3 88.64(6), Cl2-Ru1-Cl3 87.30(4), Cl1-Ru1-C2 87.9(2), Cl1-Ru1-C3 93.5(3), C2-Ru1-C3 90.7(2).



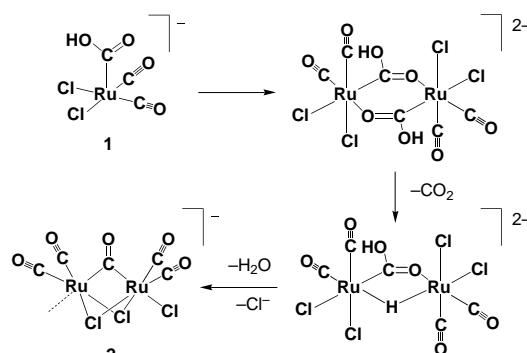
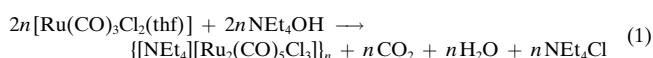
Schema 2. Synthese des polymeren Polyanions **2**. Das Quadrat symbolisiert eine freie Koordinationsstelle.

muster ist ein flächenverknüpftes Bisoktaeder, in dem zwei Rutheniumzentren durch zwei Halogenidionen und eine Carbonylgruppe verbrückt sind. Jedes Rutheniumatom trägt zwei endständige Carbonylgruppen, die gegenüber den verbrückenden Carbonylgruppen eine *fac*-Anordnung einnehmen. Das dritte Halogenidion (*trans*-ständig zum verbrückenden CO-Liganden) bildet eine symmetrische Brücke zwischen benachbarten Einheiten der Polymerkette. Obwohl der Metall-Metall-Abstand innerhalb des Dimers nur 2.964(1) Å beträgt, ergibt sich aus der Elektronenbilanz, daß formal keine Metall-Metall-Bindung vorliegt.

Der Komplex **2** scheint die erste aus der Klasse der binären Halogenocarbonyl-Ru^I-Verbindungen zu sein. In der Tat wurde der entsprechende zweifach kantenverbrückte Ru^I-Prototyp $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\text{CO})_6]$ mit X = Trifluoracetat kürzlich von Fachinetti, Funaioli und Mitarbeitern^[8] identifiziert, mit X = Halogenid ist er hingegen noch unbekannt,^[9] allerdings wurden aus anderen Ausgangsverbindungen einige phosphansubstituierte Derivate hergestellt.^[10, 11]

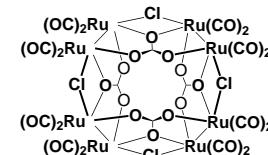
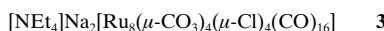
Wieso erhalten wir hier Ru^I? Tatsächlich sollte die reduktive Eliminierung von HCl aus einer Ru^I-Ausgangsverbindung Ru⁰ ergeben, wie es bereits bei der thermisch induzierten Decarboxylierung von K[Ru{C(O)OH}Cl₂(CO)₂] in einer CO-Atmosphäre beobachtet wurde (Schema 1).^[1] Wir nehmen an, daß sowohl die hohe Konzentration als auch das Fehlen eines stark koordinierenden Lösungsmittels die intermolekulare Assoziation des zunächst entstandenen ungesättigten, einkernigen Hydroxycarbonyladduktes zu einem Dimer begünstigen, wobei entweder verbrückende Hydroxycarbonylgruppen^[12] oder Halogenidionen beteiligt sind (Schema 3).

Bei Raumtemperatur verliert die Verbindung nur ein CO₂-Moleköl pro dimerer Einheit, wobei sich intermediär ein Dimetall-Hydridohydroxycarbonylkomplex bildet. Die intramolekulare Neutralisation zwischen dem „sauren“ Hydridliganden und der OH⁻-Gruppe der verbleibenden Hydroxycarbonylgruppe führt direkt zu der ungesättigten Baueinheit des Polymers [Gl. (1)].



Schema 3. Für die Bildung von **2** vorgeschlagener Mechanismus.

Mehrere erhielten wir nach wenigen Tagen aus dem Filtrat der Reaktion gemäß Gleichung (1) schöne, gelbe Kristalle eines Nebenprodukts, das eine IR-Absorption bei 1532 cm⁻¹ aufweist. Dessen Elektronenspray-Massenspektrum zeigte ein verwirrendes Muster aus drei Multipletts bei hohen *m/z*-Werten (1816.3, 1757.4 und 1651.1). Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse lieferte eine Erklärung für diesen Befund (siehe *Experimentelles*) und ermöglichte eine eindeutige Formulierung der Verbindung als den tetraanionischen Cluster **3**, der Carbonatliganden enthält (Schema 4, Abbildung 2).^[7b, 13]



Schema 4. Die tetraanionische Einheit des Carbonatoclusters **3**.

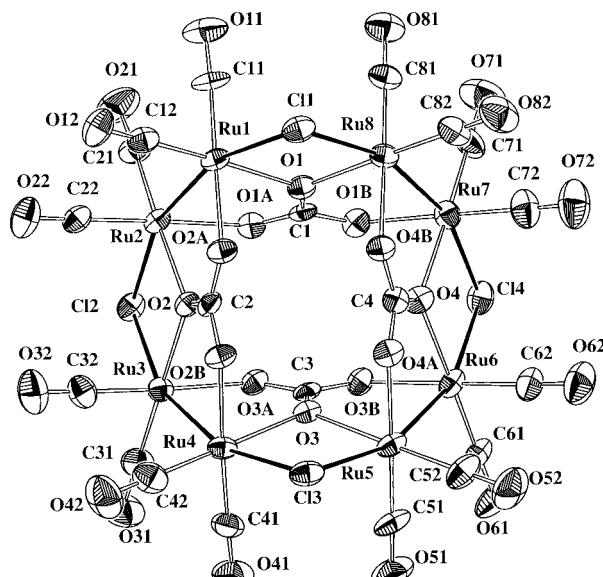
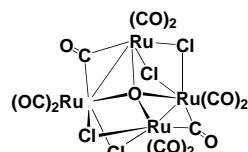
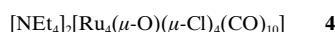


Abbildung 2. Perspektivische Ansicht einer der beiden identischen, unabhängigen tetraanionischen Einheiten des Carbonatoclusters **3**. Ausgewählte Abstände [Å]: Ru1-Ru2 2.648(1), Ru3-Ru4 2.645(1), Ru5-Ru6 2.637(1), Ru7-Ru8 2.639(1), Ru1-O1 2.138(5), Ru8-O1 2.130(5), Ru1-Cl1 2.552(2), Ru8-Cl1 2.526(2), Ru1-O2A 2.108(5), Ru8-O4B 2.120(5), C1-O1 1.32(1), C1-O1A 1.26(1), C1-O1B 1.262(9), Ru1-C11 1.811(8), Ru1-C12 1.804(9), C11-O11 1.16(1), C12-O12 1.16(1).

Das Tetraanion ergibt sich aus der Verknüpfung von vier identischen Metall-Metall-gebundenen dimeren „Ru₂(CO)₄“-Einheiten über vier verbrückende Halogenidliganden und vier verbrückende Carbonateinheiten zu einem Ring. Die Carbonatgruppen sind die Baueinheiten, die in erster Linie für die Ringbildung verantwortlich sind: Jede verknüpft zwei benachbarte Ru-Dimere, indem sie 1) als verbrückender Ligand diese Dimere über ein μ_2 -Sauerstoffatom verbindet, das die gleiche offene Ru…Ru-Kante wie das μ -Halogenidion überspannt, und 2) als zweifach chelatisierender Ligand die beiden Ru-Ru-Kanten stabilisiert. Obwohl Carbonatliganden bei Rutheniumcarbonylkomplexen selten sind, gibt es Präzedenzfälle mit anderen Metallen.^[14] Eine genaue Untersuchung der Packung^[7b] ergab, daß sich die Natriumkationen auf beiden Seiten der Krone entlang deren vierzähliger Symmetriearchse und in der Nähe der Carbonat-Sauerstoffatome befinden.

Die Natriumionen waren bei der ursprünglichen Synthese, in der wir erstmals Kristalle von **3** erhalten hatten, nur zufällig vorhanden. Wir nehmen an, daß sie von unseren Glasgefäßen stammten, die durch Eintauchen in ein Ethanol/NaOH-Bad gereinigt und möglicherweise ungenügend gespült worden waren. Es ist erstaunlich, daß solch geringe Spuren von Natriumionen durch das mehrfach geladene Anion, das sich in diesem Fall wie ein Kronenether verhält, selektiv aus der Lösung herausgefangen wurden.

Selbstverständlich geht der Carbonatligand aus den Reaktionsprodukten CO₂ und H₂O hervor. Ein Beweis konnte durch eine einfache Modifikation der Reaktionsbedingungen erbracht werden: Zum einen war bei Zugabe von **2**, wenn das freigewordene CO₂ unter verminderter Druck entfernt wurde, nicht länger **3** das Nebenprodukt, sondern die bekannte Oxoverbindung **4** (Schema 5),^[15, 16] dessen Sauerstoffatom aus dem bei der Reaktion freiwerdenden Wasser stammt [siehe Gl. (1)]. Die Oxoverbindung wurde sogar zum Hauptprodukt, wenn mehr Wasser zugegeben wurde. Zweitens waren die Ausbeuten an **3** höher, wenn die Reaktion in Gegenwart von NaHCO₃ durchgeführt wurde (siehe *Experimentelles*).



Schema 5. Die dianionische Einheit des Oxoclusters **4**.

Somit scheint die Umsetzung von [NEt₄][OH] mit **1** bei 25 °C in konzentrierter Lösung ein einfaches, schnelles und mildes Verfahren zur Bildung von ungesättigten Rutheniumcarbonylhalogenid-Fragmenten mit Rhodium in einer niedrigen Oxidationsstufe zu sein. Fragmente dieser Art können in Abwesenheit eines Donorliganden entweder leicht polymerisieren oder ein potentiell koordinierendes Molekül abfangen (einschließlich derer, die wie im vorliegenden Fall *in situ* entstehen). Infolgedessen sollten wir in der Lage sein, den Polymerisationsprozeß durch Zugabe eines Donorliganden zu

unterdrücken.^[17] Wenn vor der bei 25 °C erfolgenden Zugabe von [NEt₄][OH] zu **1** die Lösung und die Atmosphäre im Schlenk-Rohr mit CO gesättigt wurden, entsteht das Polymer **2** in der Tat nicht. Stattdessen wird nach wenigen Stunden eine 1/1-Mischung aus [Ru₃(CO)₁₂] und [NEt₄][Ru(CO)₃Cl₃] erhalten. Dies wird verständlich, wenn man die Grundeinheit von **2** betrachtet: Die relativen Oxidationsstufen der beiden Metallzentren innerhalb der dimeren Einheit hängen formal davon ab, wie sich die drei Elektronen der verbrückenden Halogenidgruppen auf diese verteilen. So läßt sich das Ru^I-Ru^I-Dimer auch als ein Ru⁰-Ru^{II}-Dimer auffassen, bei dem die Ligandenumgebung des Ru^{II}-Zentrums, „[Ru(CO)₃Cl₃][–]“, bereits zu erkennen ist. Der Bruch der Kette durch CO führt zu einer Differenzierung in Ru⁰- und Ru^{II}-Zentren.

Dieser Befund erinnert an die CO-induzierte Disproportionierung von [Ru₂X₂(CO)₆] (X = CF₃COO) in Gegenwart von X[–] im Überschuß.^[8] Unsere damit übereinstimmenden Ergebnisse, die man möglicherweise auf eine Reihe anderer anionischer Nucleophile übertragen kann, zeigen die Fähigkeit von Halogenid- und Pseudohalogenidliganden, ein Zusammenspiel von niedrigen Oxidationsstufen des Rutheniums zu vermitteln, was möglicherweise von Bedeutung für ihre Rolle als Aktivatoren in vielen katalytischen Systemen ist.^[6, 18]

Vor kurzem stellten wir fest, daß die Umsetzungen von **1** mit [NEt₄][OH] bei 25 °C in Gegenwart verschiedener ungesättigter Substrate (z. B. Alkene, Alkine, Formiatester) nicht zum Polymer **2**, sondern zu neuen, abfangbaren Addukten dieser Substrate mit den so gebildeten ungesättigten Fragmenten führen.

Experimentelles

2: Eine Probe von festem **1**^[1] (500 mg, 1.5 mmol) wurde in Ethanol (1–2 mL) gelöst und unter Stickstoff in einem kleinen Schlenk-Kolben gerührt. Eine 1.5 M Lösung von NEt₄OH in Methanol (1 mL) wurde zugetropft. Das Rühren wurde nach 2 min eingestellt. Innerhalb von 2 h wurden große, homogene Kristalle von **2** erhalten, die für eine Röntgenbeugung geeignet waren. Die Mutterlauge wurde dann in ein anderes Gefäß überführt und getrennt aufbewahrt. Nach wenigen Tagen fand dann eine langsamere Kristallisation des Nebenprodukts **3** statt; eine direkte Synthese von **3** wurde ebenfalls ausgearbeitet (siehe unten). Die Kristalle von **2** wurden mit Dichlormethan und Alkohol gewaschen und isoliert (420 mg, 95 % Ausbeute). IR (KBr-Preßlinge aus Einkristallen): $\bar{\nu}$ = 2052(s), 2043(s), 2021(s), 1984(s), 1962(s), 1944(sh), 1928(sh), 1728(s), 1723(s) cm^{–1} (ν (CO)). Die Kristalle sind nur in CH₃CN löslich, welches jedoch das Polymer zerstört, wie sich anhand 1) des Verschwindens der Absorption der verbrückenden CO-Gruppe (IR (CH₃CN): $\bar{\nu}$ = 2047(s), 2021(s), 1982(s), 1964(s) cm) und 2) des Auftretens des [Ru₂(CO)₄Cl₃][–]-Signals (*m/z* 422.6) im Elektronenspray-Massenspektrum zeigt.

3: Der Komplex **1** (500 mg, 1.5 mmol) und NaHCO₃ (126 mg, 1.5 mmol) wurden in Ethanol (10 mL) gelöst. Nach Zugabe einer 1.5 M Lösung von NEt₄OH in Methanol (1 mL) wurde die Lösung 5 min auf 85 °C erhitzt, wobei die orange Farbe intensiver wurde. Nach Zugabe von Aceton (2 mL) ließ man die Lösung zum Auskristallisieren bei Raumtemperatur stehen.^[13] Kristalle von **3**, die für die Röntgenbeugung geeignet waren, schieden sich innerhalb von 5 d an der Wand des Glasgefässes ab. Sie wurden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen (70 mg, 19 % Ausbeute). IR (KBr-Preßlinge aus Einkristallen): $\bar{\nu}$ = 2028(vs), 1953(m), 2021(s), 1948(s, br), 1910(m) (ν (CO)), 1532(s) cm^{–1} (ν (OCO)); ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₃CN): δ = 204.8, 204.6 (CO), 169.5 (CO₃), 52.5 (N(CH₂CH₃)₄⁺), 14 (N(CH₂CH₃)₄⁺); ES-MS (CH₃CN): *m/z*: 843 ([Na₂(Ru₈(CO₃)₄Cl₄(CO)₁₆]^{2–}), 1816 ([Na₂(NEt₄)(Ru₈(CO₃)₄Cl₄(CO)₁₆][–]), 1758 ([Na(NEt₄)(Ru₈(CO₃)₄Cl₃(CO)₁₆][–]), 1651 ([Na₂(Ru₈(CO₃)₄Cl₃(CO)₁₆][–]]).

Eingegangen am 6. August 1999 [Z 13839]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3707–3710

Stichwörter: Carbonylkomplexe · Clusterverbindungen · Halogene · Polyanionen · Ruthenium

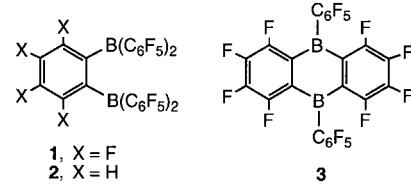
- [1] M. Faure, L. Maurette, B. Donnadieu, G. Lavigne, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 539–542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 518–522.
- [2] V. V. Grushin, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 279–286.
- [3] D. Huang, R. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7035–7040.
- [4] B. M. Trost, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2405–2412.
- [5] G. Lavigne, *Eur. J. Chem.* **1999**, 917–930.
- [6] Beispiel für ein Ru^{II}-Hydrid mit analoger Reaktivität: T. Funaioli, C. Cavazza, F. Marchetti, G. Fachinetti, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3361–3368.
- [7] a) Kristallographische Daten von **2**: orthorhombisch, Raumgruppe *Cmca*; $a = 11.721(2)$, $b = 19.580(2)$, $c = 17.686(2)$ Å; $V = 4058.9(9)$ Å³; $R = 0.026$, $R_w = 0.057$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-133106 (**2**) und CCDC-133107 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] G. Fachinetti, T. Funaioli, L. Lecci, F. Marchetti, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7217–7224.
- [9] Bisher wurde nur über das Osmiumanalogen [Os₂X₂(CO)₆] (X=I) berichtet: G. L. Geoffroy, S. Rosenberg, A. W. Herlinger, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2916–2919.
- [10] a) R. Mason, K. M. Thomas, D. F. Gill, B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C67–C69; b) D. F. Jones, P. H. Dixneuf, A. Benoit, J. Y. Le Marouille, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 29–33; c) J. S. Field, R. J. Haines, C. N. Sampson, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C42–C46; d) A. Colombié, G. Lavigne, J.-J. Bonnet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 899–901.
- [11] Übersichtsartikel: R. J. Haines in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Elsevier, Oxford, **1996**, Kap. II, S. 625.
- [12] Eine verwandte Methoxykarbonyl-verbrückte Verbindung ist bekannt: G. Süss-Fink, J.-M. Soulié, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, Y. Sasaki, *Organometallics* **1996**, *15*, 3416–3422.
- [13] Die ersten Kristalle von **3** wurden aus Methanol/Ethanol in einer systematisch zwillingsskristallinen Form erhalten (orthorhombisch, Raumgruppe *Immm*, $a = 14.919(1)$, $b = 20.006(2)$, $c = 22.279(3)$ Å). Aus Aceton/Ethanol wurden Einkristalle einer anderen Form erhalten, die Lösungsmittelmoleküle enthielten: [NEt₄]₂Na₂[Ru₈(μ-CO₃)₄(μ-Cl)₄(CO)₁₆] · 2EtOH · 0.5(CH₃)₂CO · 1.5H₂O; triklin, Raumgruppe *P1*, $a = 16.405(3)$, $b = 19.109(4)$, $c = 23.073(8)$ Å; $\alpha = 85.26(3)$, $\beta = 85.64(3)$, $\gamma = 72.97(2)$; $V = 6882(3)$ Å³; $R = 0.035$, $R_w = 0.079$ (Verfeinerung gegen F²).^[7b]
- [14] a) P. Suisse, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 146–149; b) M.-C. Suen, G.-W. Tseng, J.-D. Chen, T.-C. Keng, J.-C. Wang, *Chem. Commun.* **1999**, 1185–1186; c) E. G. Lundquist, K. Folting, J. C. Huffman, K. J. Caulton, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 205–208.
- [15] Zum [(Ph₃P)₂N]⁺-Salz (PPN-Salz) von **4** (das auf andere Weise erhalten wurde) siehe: a) G. Lavigne, N. Lughan, P. Kalck, J.-M. Soulié, O. Lerouge, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10669–10670; b) N. Lughan, G. Lavigne, J.-M. Soulié, P. Kalck, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *Organometallics* **1995**, *14*, 1713–1731.
- [16] Kristallstrukturdaten des Tetraethylammoniumsalzes von **4**: monoklin, Raumgruppe *C2/c*; $a = 23.862(2)$, $b = 24.107(2)$, $c = 19.045(2)$ Å; $\beta = 128.2(1)$ °; $Z = 8$.
- [17] Die lösliche anionische Baugruppe des Polymers **2** kann in Acetonitril als eine „leicht stabilisierte“ Verbindung, deren Struktur allerdings noch nicht vollständig bekannt ist, hergestellt und aufbewahrt werden.
- [18] T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599–2660.

Aktivierung von [Cp₂ZrMe₂] mit neuartigen Perfluoraryl-substituierten Diboranen: Chemie in Lösung und Verhalten bei der Polymerisation von Ethen in Gegenwart von MeAl(BHT)₂^{**}

V. Clifford Williams, Chaoyang Dai, Zengmin Li, Scott Collins,* Warren E. Piers,* William Clegg, Mark R. J. Elsegood und Todd B. Marder

Perfluoraryl-substituierte Borane^[1] und Alane^[2] sind starke Lewis-Säuren, die Alkidegruppen (z.B. CH₃⁺, Methid) aus Organoübergangsmetall-Komplexen abstrahieren können. Dabei entstehen hochreaktive kationische Komplexe,^[3] die oft bei der katalytischen Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Perfluoraryl-substituierte Borane B(Ar_F)₃ haben mittlerweile als Cokatalysatoren wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Die Gegenionen haben einen großen Einfluß auf die Aktivität und die thermische Stabilität der Katalysatoren. Dieser Einfluß hängt in hohem Maß von der Art und der Stärke der Ion-Ion-Wechselwirkung in Lösung ab.^[4]

Nach Marks et al. wirkt sich eine Delokalisierung der negativen Ladung über mehrere Atome durch Einsatz bifunktioneller Lewis-Säuren günstig auf diese Wechselwirkung aus.^[5] Hierzu gelang uns kürzlich die Synthese der neuartigen Diborane **1** und **2**.^[6] Bei der Ausarbeitung der Route zu **1** synthetisierten wir das 9,10-Diboraanthracen 9,10-Cl₂C₁₂B₂F₈, das mit Zn(C₆F₅)₂^[7] als C₆F₅-Transferagens glatt zum Perfluorphenyl-substituierten Diboraanthracen **3** umgesetzt wurde. **3** wurde auf einem anderen Weg auch von Marks et al. erhalten.^[8]



[*] Prof. S. Collins, Dr. C. Dai, Dr. Z. Li
Department of Chemistry, University of Waterloo
Waterloo, ON, N2L 3G1 (Kanada)
Fax: (+1) 519-746-0435
E-mail: scollins@uwaterloo.ca

Prof. W. E. Piers, Dr. V. C. Williams
Department of Chemistry, University of Calgary
2500 University Drive NW
Calgary, AB, T2N 1N4 (Kanada)
Fax: (+1) 403-289-9488
E-mail: wpiers@ucalgary.ca

Prof. W. Clegg, Dr. M. R. J. Elsegood
Department of Chemistry, University of Newcastle
Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)

Prof. T. B. Marder
Department of Chemistry, University of Durham
Durham, DH1 3LE (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Council des kanadischen Strategic Projects Program (STR192869) und vom britischen EPSRC gefördert. Wir danken der Fa. Nova Chemicals, Calgary, AB (Kanada), für technische und materielle Unterstützung. W.E.P. dankt der Alfred P. Sloan Foundation für ein Forschungsstipendium (1996–2000). BHT = 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenoxid.