

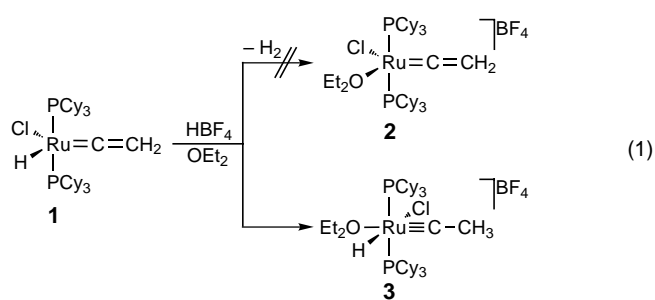
- Fang, S. M. Schuster, W. Tan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1091–1094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1052–1054; c) W. Tan, X. Fang, J. Li, X. Liu, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1107–1111.
- [9] Über strukturierte Molecular Beacons bestehend aus PNA-DNA-Hybriden wurde berichtet: E. Ortiz, G. Estrada, P. M. Lizardi, *Mol. Cell. Probes* **1998**, *12*, 219–226.
- [10] Ein ähnlicher Ansatz: J. M. Coull, B. D. Gildea, J. Hyldig-Nielsen (Boston Probes), WO-A 9922018 A2 19990506, **1999**.
- [11] Die Synthese des Fmoc/Boc-geschützten *N*<sup>6</sup>-Aminoalkyadenin-Bausteins **5** wird an anderer Stelle beschrieben werden.
- [12] O. Seitz, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 901–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 803–805.
- [13] O. Seitz, H. Kunz, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 813–826.
- [14] Die Fmoc/Bhoc-geschützten Bausteine sind kommerziell erhältlich: [http://www.appliedbiosystems.com/ds/pna/fmoc/fmoc\\_catalog.html](http://www.appliedbiosystems.com/ds/pna/fmoc/fmoc_catalog.html).
- [15] MS (**11**, ESI, Positivionenmodus): 5153 (5154 theor.); UV/Vis (H<sub>2</sub>O): λ<sub>max</sub> = 265, 485 nm. Das PNA-Konjugat **12** zeigte identische Analysen.
- [16] Ein aktueller Übersichtsartikel über fluoreszierende Oligonucleotide: C. Wojzewski, K. Stolze, J. W. Engels, *Synlett* **1999**, 1667–1678.
- [17] Schmelzwerte wurden bei 1.25 μM Sondenkonzentration in einer gepufferten Lösung gemessen (100 mM NaCl, 10 mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.1 mM EDTA, pH 7).

## Das erste Beispiel für ein Gleichgewicht zwischen einem Carben- und einem isomeren Carbin-Übergangsmetall-Komplex\*\*

Pablo González-Herrero, Birgit Weberndörfer, Kerstin Ilg, Justin Wolf und Helmut Werner\*

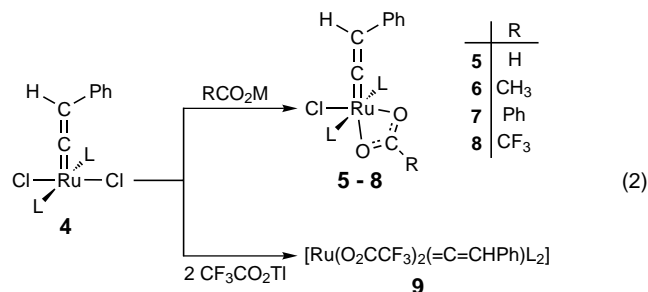
Professor Herbert W. Roesky zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei Versuchen, einen kationischen, möglicherweise solvatisierten Vinylidenruthenium(II)-Komplex mit einer 14-Elektronen-Konfiguration am Metallzentrum zu erzeugen, hatten wir kürzlich festgestellt, dass die Reaktion der Ausgangsverbindung **1** mit HBF<sub>4</sub> in Dichlormethan/Diethylether nicht zu dem erwarteten Vinylidenrutheniumkomplex **2**, sondern zu dem Carbinrutheniumkomplex **3** führt [Gl. (1)].<sup>[1]</sup> Obwohl **3** ein hochaktiver Katalysator für die Olefinmetathese, einschließlich der Kreuzmetathese von Cyclopenten mit Methylacrylat, ist (wobei sich mehrfach ungesättigte Ester CH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>CHCO<sub>2</sub>Me mit *n* = 1–3 bilden), ist die Lebensdauer der kationischen Spezies mit einer Ru≡C-Bindung ziemlich begrenzt.<sup>[1,2]</sup> Wir setzten uns daher zum Ziel, stabilere Carbinruthenium(II)-Komplexe herzustellen und



entdeckten im Verlauf dieser Studien das erste Beispiel für ein Gleichgewicht zwischen einem kationischen Carben- und einem isomeren kationischen Carbinmetallkomplex.

Der Dichloro(vinyliden)ruthenium(II)-Komplex **4**<sup>[3]</sup> reagiert mit einem Überschuss an HCO<sub>2</sub>Na oder CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na in THF oder Aceton zu den Komplexen **5** bzw. **6** in 77 % bzw. 82 % Ausbeute an isoliertem Produkt [Gl. (2); L = *PiPr*<sub>3</sub>]. Der



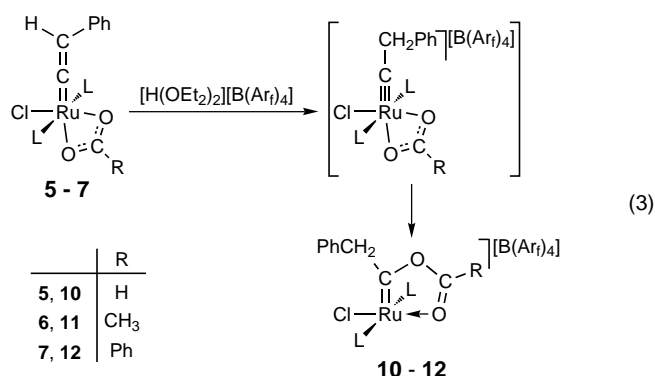
entsprechende Benzoato(chloro)komplex **7** wird aus **4** und PhCO<sub>2</sub>H (Verhältnis 1:1) in Gegenwart von NEt<sub>3</sub> erhalten. Die Reaktion von **4** mit CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na oder CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>K in THF oder Aceton führt dagegen, selbst nach längerem Rühren, zu einer Mischung aus **4**, **8** (als Hauptkomponenten) und der disubstituierten Verbindung **9** (als Nebenprodukt). Bei Zugabe eines Äquivalents CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>TI zu einer Lösung von **4** in THF entsteht vorwiegend **8** (ca. 84 %) zusammen mit geringen Mengen an **4** und **9** (jeweils ca. 8 %), die weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch Säulenchromatographie abtrennbar sind. In analytisch reiner Form und hoher Ausbeute konnte die Bis(carboxylato)-Verbindung **9** aus **4** und CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>TI (Verhältnis 1:2.5) in Aceton hergestellt werden. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **5–9** zeigen für das α-Kohlenstoffatom des Vinylidenliganden aufgrund einer <sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P-Kopplung jeweils ein Triplett bei δ ≈ 351–353 (für **5–8**) und δ = 362.1 (für **9**); die chemische Verschiebung ist typisch für einkernige Vinylidenruthenium(II)-Komplexe.<sup>[3,4]</sup>

Die Protonierung von **5–7** mit [H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][B(Ar<sub>f</sub>)<sub>4</sub>] (Ar<sub>f</sub> = 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>[5]</sup> in Dichlormethan ergibt die kationischen Komplexe **10–12** in nahezu quantitativer Ausbeute [Gl. (3); L = *PiPr*<sub>3</sub>]. Während die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **10–12** (typische Daten siehe Hintergrundinformationen) keine eindeutige Entscheidung zulassen, ob ein Carben- oder ein Carbinruthenium-Derivat vorliegt, bestätigt die Einkristallstrukturanalyse von **10** die Bildung eines Metallcarbenkom-

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. P. González-Herrero, Dipl.-Chem. B. Weberndörfer, Dipl.-Chem. K. Ilg, Dr. J. Wolf  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-4605  
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Europäische Kommission im Rahmen des Programms „Training and Mobility of Researchers“ (Marie Curie Fellowship an P.G.-H., Förder-Nr. ERBFMBICT972450), die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und den Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium für K.I.).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



plexes (Abbildung 1).<sup>[6]</sup> Die Koordinationsgeometrie um das Rutheniumzentrum ist verzerrt quadratisch-pyramidal, mit dem Carbenkohlenstoffatom in der apicalen und dem Chlor-, dem Sauerstoff- und den beiden Phosphoratomen in den basalen Positionen. Im Unterschied zur fast linearen Cl-Ru-O1-Achse ist die P1-Ru-P2-Achse deutlich gebogen, wobei

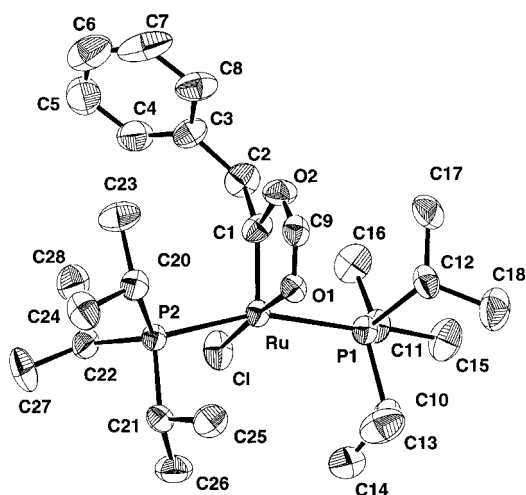


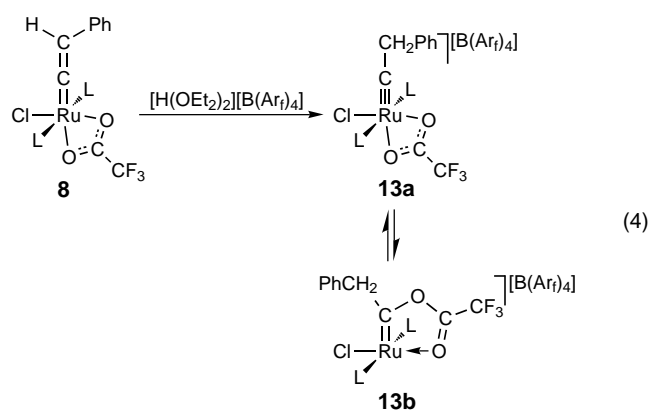
Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations von **10**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit geschätzten Standardabweichungen: Ru-C1 1.787(7), Ru-O1 2.3306(17), Ru-P1 2.108(4), Ru-P2 2.4291(19), Ru-P2 2.4569(19), O1-C9 1.211(8), O2-C9 1.309(8), C1-O2 1.453(7), C1-C2 1.521(10); C1-Ru-O1 79.6(2), C1-Ru-O2 105.5(2), C1-Ru-P1 97.2(2), C1-Ru-P2 103.4(2), Cl-Ru-O1 174.93(14), P1-Ru-P2 159.11(6), Cl-Ru-P1 88.36(6), Cl-Ru-P2 89.55(6), O1-Ru-P1 91.42(12), O1-Ru-P2 88.85(12), Ru-C1-C2 135.6(5), Ru-C1-O2 117.0(5), C2-C1-O2 107.2(6), C1-O2-C9 111.2(5), O1-C9-O2 122.3(6), Ru-O1-C9 109.9(4), C1-C2-C3 117.1(6).

die Phosphoratome weg von der Ru-Cl-Bindung zeigen. Sowohl die Carbenkomplexe  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_2\text{Ph})(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]^{[7]}$  und  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CH} = \text{CPh}_2$ )<sup>[8]</sup> als auch die analogen Vinylidenverbindungen  $[\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CHPh})\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{Pr}_3)_3$ ,  $\text{PCy}_3$ )<sup>[3]</sup> haben eine analoge quadratisch-pyramidale Konfiguration. Verglichen mit den Ru-C-Bindungen in  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_2\text{Ph})(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]$  und  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2]$  ist die Ru-C1-Bindungslänge in **10** recht kurz, während die C1-O2-Bindung ca. 0.07–0.15 Å länger als in Carbenrutheniumkomplexen des Fischer-Typs mit der Einheit  $\text{Ru}=\text{C}(\text{OR})\text{R}'$  ist.<sup>[9]</sup> Die Ebene des Chelattrings (Ru, C1, O2, C9, O1; maximale Abweichung von der Planarität 0.017 Å) liegt praktisch senkrecht zu der Ebene, die das

Ruthenium- und die Phosphoratome enthält, wodurch wahrscheinlich die sterische Abstoßung zwischen den Ringatomen und den Isopropylgruppen minimiert wird.

In Bezug auf den Mechanismus der Bildung von **10–12** nehmen wir an, dass im ersten Schritt ein kationischer, sechsfach koordinierter Carbinkomplex als Zwischenstufe entsteht [siehe Gl. (3)], der nach einer intramolekularen 1,2-Verschiebung des schwach gebundenen Carboxylat-Sauerstoffatoms vom Metall zum Carbin-Kohlenstoffatom die stabilere Carbenmetallverbindung liefert.

Der Hypothese folgend, dass ein nucleophiler Angriff eines elektronenärmeren Carboxylatliganden am Carbinkohlenstoffatom weniger begünstigt sein sollte, haben wir auch die Verbindung **8** mit  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{Ar})_4]$  umgesetzt [Gl. (4);  $\text{L} = \text{P}(\text{Pr}_3)_3$ ]. Trotz der Gegenwart geringer Mengen von **4** und **9** im Ausgangsmaterial konnte das Protonierungsprodukt **13** nach Umkristallisation aus Dichlormethan bei  $-78^\circ\text{C}$  als



analytisch reine Verbindung isoliert werden. Die Zusammensetzung von **13** ist analog zu derjenigen von **10–12** und entspricht einem 1:1-Addukt von **8** und  $\text{HB}(\text{Ar})_4$ . Anders als bei **10–12** sind jedoch die Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **13** bei Raumtemperatur etwas verbreitert, was auf einen in Lösung ablaufenden dynamischen Prozess hinweist. Eine VT-NMR-Untersuchung (mit  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  als Solvens) bestätigt, dass tatsächlich in Lösung zwei unterschiedliche Spezies vorliegen. So zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 190 K zwei scharfe Singulets bei  $\delta = 61.7$  und  $50.8$ , die bei 230 K koaleszieren und bei 293 K ein einziges Singulett bei  $\delta = 56.5$  ergeben. Ähnlich beobachtet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **13** bei 190 K zwei Signale für die  $\text{CH}_2\text{Ph}$ -Protonen bei  $\delta = 5.20$  und  $4.59$  (Intensitätsverhältnis 1:2), die bei ca. 225 K koaleszieren und bei 290 K ein Singulett bei  $\delta = 4.88$  liefern. Da die chemische Verschiebung der intensiveren Resonanz bei  $\delta = 4.59$  nahezu identisch mit derjenigen des Carbinkomplexes  $[\text{RuCl}_2(=\text{CCH}_2\text{Ph})(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)][\text{B}(\text{Ar})_4]^{[10]}$  ist und die chemische Verschiebung der weniger intensiven Resonanz bei  $\delta = 5.20$  derjenigen der Carbenverbindungen **10–12** entspricht, nehmen wir an, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren **13a** und **13b** existiert [Gl. (4)]. Der Unterschied in der Gibbs-Energie zwischen **13a** und **13b** beträgt bei 180 K lediglich  $0.25 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[11]</sup>

Eine Röntgenbeugungsanalyse zeigt, dass die Einkristalle, die aus einer Lösung von **13** in Dichlormethan bei  $-78^\circ\text{C}$

erhalten wurden, aus dem dominierenden Isomer **13a** bestehen.<sup>[6]</sup> Die Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum (Abbildung 2) entspricht einem verzerrten Oktaeder, wobei eine deutliche Abwinkelung der C1-Ru-O1-Achse vorliegt. Die Ru-C1-Bindungslänge von 1.660(4) Å ist eine der kürzesten M-C-Bindungslängen, die für Carbin-Übergangsmetall-Komplexe bisher gefunden wurden.<sup>[12]</sup> Neben der nahezu

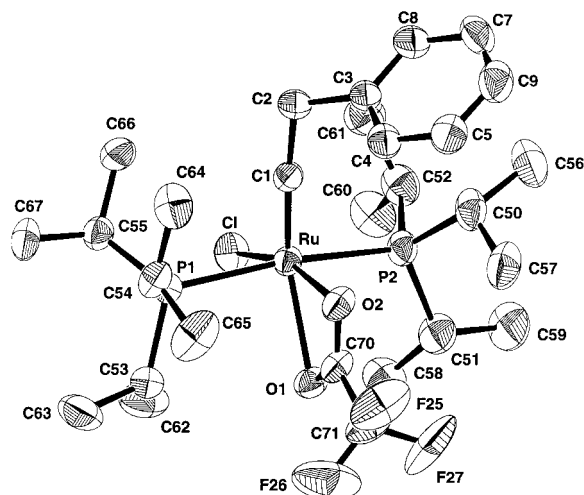


Abbildung 2. Molekülstruktur des Kations von **13a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit geschätzten Standardabweichungen: Ru-C1 1.660(4), Ru-C2 2.3143(11), Ru-O1 2.336(3), Ru-O2 2.133(3), Ru-P1 2.4823(11), Ru-P2 2.4922(11), C1-C2 1.489(6), C2-C3 1.524(7), O1-C70 1.244(5), O2-C70 1.253(5); C1-Ru-O1 154.74(16), C1-Ru-O2 96.18(16), C1-Ru-C1 102.35(15), C1-Ru-P1 95.06(14), C1-Ru-P2 93.40(14), O1-Ru-O2 58.56(11), O1-Ru-C1 102.90(8), O1-Ru-P1 86.58(8), O1-Ru-P2 88.09(8), O2-Ru-C1 161.45(9), O2-Ru-P1 92.23(9), O2-Ru-P2 92.26(9), C1-Ru-P1 85.23(4), C1-Ru-P2 87.66(4), P1-Ru-P2 169.94(4), Ru-C1-C2 173.0(4), C1-C2-C3 110.9(4), Ru-O1-C70 84.8(2), Ru-O2-C70 93.8(3), O1-C70-O2 122.9(4).

linearen Ru-C1-C2-Achse ist das charakteristischste Strukturmerkmal von **13a** die Differenz in den Abständen Ru-O1 (2.336(3) Å) und Ru-O2 (2.133(3) Å). Dieser auffällige Unterschied zeigt nicht nur, dass die Ru-O1-Wechselwirkung ziemlich schwach ist, sondern erklärt auch, warum lediglich eine geringe Energiebarriere bei der Umwandlung der beiden Isomere **13a** und **13b** zu überwinden ist. Eine ähnliche Bindungssituation der Trifluoracetatliganden liegt in der Enynylruthenium(II)-Verbindung  $[\text{Ru}\{\text{C}(\equiv\text{CHPh})(=\text{CPh})\}(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  vor, in der die Ru-O1- und Ru-O2-Bindungslängen 2.353 bzw. 2.234 Å betragen.<sup>[13]</sup> Wir möchten hervorheben, dass nach dem Lösen der kristallographisch untersuchten Einkristalle in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Lösung ebenfalls verbreiterte Signale zeigen, was dafür spricht, dass das Gleichgewicht zwischen **13a** und **13b** zurückgebildet wird. Darüber hinaus ist zu erwähnen, dass nach unseren Kenntnissen **13a** der erste strukturell charakterisierte Carbinrutheniumkomplex ist.

Wir haben hier gezeigt, dass bei Verwendung von  $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{B}(\text{Ar}_f)_4]$  als Brønsted-Säure Vinylidenruthenium(II)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{RuCl}(\kappa^2\text{-O}_2\text{CR})(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}, \text{CF}_3$ ) bereitwillig am  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Vinylideneinheit unter Bildung der entsprechenden kationischen Carbinruthenium-

verbindungen protoniert werden können. Die wichtigste Schlussfolgerung ist, dass es entscheidend vom Substituenten R des Carboxylatrestes abhängt, ob eine nachfolgende intramolekulare Verschiebung des Carboxylatsauerstoffatoms vom Metall zum Carbinkohlenstoffatom unter Bildung eines Carbens energetisch begünstigt ist. Für  $\text{R} = \text{CF}_3$  ist die Energiedifferenz zwischen dem Metallcarbin- und dem Metallcarbenkomplex recht klein, und daher ist es möglich, erstmals (soweit wir wissen)<sup>[12, 14]</sup> ein Gleichgewicht zwischen zwei Isomeren mit einer  $\text{M}\equiv\text{C}$ - und einer  $\text{M}=\text{C}$ -Bindung zu beobachten.

## Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die NMR-Daten der Phenylgruppen und des  $\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ -Anions wurden der Einfachheit halber nicht aufgeführt. Abkürzungen: v = virtuelle Kopplung,  $N = {}^3J(\text{P,H}) + {}^5J(\text{P,H})$  oder  ${}^1J(\text{P,H}) + {}^3J(\text{P,H})$ .

Die Beschreibung der Synthesen und spektroskopische Daten der Verbindungen **5–8** sowie **10–12** finden sich in den Hintergrundinformationen.

**13a**: Ein Gemisch, bestehend aus **8** (und geringen Anteilen von **4** und **9**; insgesamt 181 mg, Anteil von **8** 84 %, 0.27 mmol an Ru) und  $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{B}(\text{Ar}_f)_4]$  (268 mg, 0.27 mmol), wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) versetzt. Die resultierende Suspension wird unter Rühren langsam (ca. 15 min) auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von Pentan (20 mL) zu der orangebraunen Lösung fiel ein gelber Feststoff aus, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert wurde. Ausbeute 347 mg (99 % bezogen auf den Anteil von **8** im Ausgangsmaterial); Schmp.  $97^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4.86$  (br, 2H;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 2.62 (m, 6H;  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.30 (dvt,  $N = 14.8$ ,  ${}^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz, 18H;  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.27 (dvt,  $N = 15.3$ ,  ${}^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz, 18H;  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 64.9$  (s;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 24.8 (vt,  $N = 10.2$  Hz;  $\text{PCHCH}_3$ ), 19.6, 19.0 (jeweils s;  $\text{PCHCH}_3$ ),  $\text{Ru}\equiv\text{C}$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2$  und  $\text{CF}_3\text{CO}_2$  nicht beobachtet;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 56.5$  (br);  $^{19}\text{F}$ -NMR (376.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -73.96$  (br;  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ ).

Eingegangen am 11. April 2000 [Z14968]

- W. Stüer, J. Wolf, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3603–3606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3421–3423.
- W. Stüer, Dissertation, Universität Würzburg, **1999**.
- a) H. Katayama, F. Ozawa, *Organometallics* **1998**, *17*, 5190–5196; b) J. Wolf, W. Stüer, C. Grünwald, O. Gevert, M. Laubender, H. Werner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1827–1834.
- a) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59–128; b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257; c) H. Werner, A. Stark, M. Schulz, J. Wolf, *Organometallics* **1992**, *11*, 1126–1130; d) H. Werner, A. Stark, P. Steinert, C. Grünwald, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 49–62; e) M. Martin, O. Gevert, H. Werner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2275–2283.
- M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- Daten zu den Kristallstrukturanalysen: **10**: Kristalle aus  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{BClF}_{24}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$  ( $M_r = 1468.36$ ); Kristallabmessungen  $0.25 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$ ; monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 20.287(4)$ ,  $b = 15.739(2)$ ,  $c = 20.271(5)$  Å,  $\beta = 92.52(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 6466(2) \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.508 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $T = 193(2) \text{ K}$ ;  $2\theta = 50.06^\circ$ ; 11 694 gemessene Reflexe, davon 11 351 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0325$ ), 6414 beobachtet ( $I < 2\sigma(I)$ ); CAD4 (Enraf-Nonius),  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ), Graphitmonochromator; LP- und empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan, min. Transmission 91.35 %); Lösung durch Patterson-Methode (SHELXS-97); G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (SHELXL-97); G. M. Sheldrick, a program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1993**;  $R_1 = 0.0678$ ,  $wR_2 = 0.1293$  (für 6414 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0.1377$ ,  $wR_2 = 0.1649$  (für alle

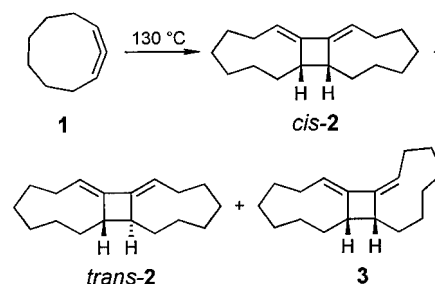
11351 Reflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 12.94; max./min. Restelektronendichte  $+0.585/-0.508 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ . Die Wasserstoffatome H2A, H2B und H9 wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert, wobei die thermischen Auslenkungsparameter auf 120% der  $U_{eq}$ -Werte der entsprechenden C-Atome gesetzt wurden. Eine  $\text{CF}_3$ -Gruppe des Gegenions ist rotationsfehlgeordnet; es wurden zwei unabhängige Positionen gefunden (Besetzung 80:20) und anisotrop mit Restraints auf die  $U_{ij}$ -Komponenten und auf die anisotropen Auslenkungsparameter in Richtung der Bindungen verfeinert. **13a**: Kristalle aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_{60}\text{H}_{61}\text{BClF}_{27}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$  ( $M_r = 1536.36$ ); Kristallabmessungen  $0.21 \times 0.19 \times 0.15 \text{ mm}^3$ ; monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 18.882(3)$ ,  $b = 15.579(1)$ ,  $c = 22.468(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.40(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 6607(1) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.544 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $T = 173(2) \text{ K}$ ;  $2\theta = 50.06^\circ$ ; 62 685 gemessene Reflexe, davon 11 647 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0701$ ), 7096 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ); IPDS (Stoe),  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator; Strukturlösung und Verfeinerung wie für **10**;  $R_1 = 0.0470$ ,  $wR_2 = 0.1121$  (für 7096 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0.0825$ ,  $wR_2 = 0.1270$  (für 11 647 Daten); Reflex-Parameter-Verhältnis 11.92; max./min. Restelektronendichte  $+0.633/-1.108 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ . Eine  $\text{CF}_3$ -Gruppe des Trifluoracetatoliganden ist rotationsfehlgeordnet (Besetzung 78:22) und wurde anisotrop mit Restraints auf die  $U_{ij}$ -Komponenten verfeinert. Ferner sind drei  $\text{CF}_3$ -Substituenten des  $\text{B}(\text{Ar}_t)_4$ -Gegenions rotationsfehlgeordnet und wurden auf gleiche Weise verfeinert (Besetzungsfaktoren: 66:36 (F4-F6), 78:22 (F7-F9) und 56:44 (F22-F24)). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-142920 (**10**) und -142921 (**13a**) 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).

- [7] C. Grünwald, O. Gevert, J. Wolf, P. González-Herrero, H. Werner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1960–1962.  
 [8] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110; b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859.  
 [9] Cambridge Structural Database, October, **1999** Release; F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31–37.  
 [10] P. González-Herrero, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [11] F. Friebohn, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, **1988**.  
 [12] a) W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 167–190; b) H. P. Kim, R. J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 51–111; c) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**; d) A. Mayr, H. Hoffmeister, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 227–324; e) L. J. Baker, G. R. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, S. D. Woodgate, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 247–259, zit. Lit.  
 [13] A. Dobson, D. S. Moore, S. D. Robinson, M. B. Hursthouse, L. New, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1119–1130.  
 [14] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.

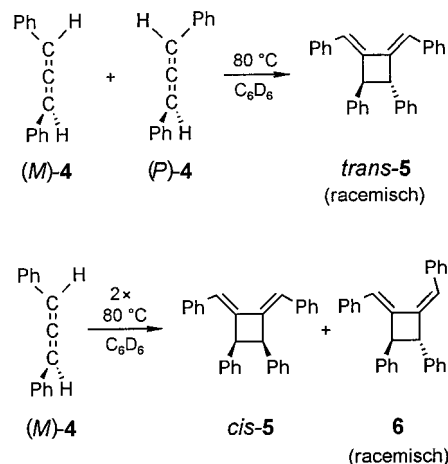
## Die Dimerisierung chiraler Allene: Enantiomeren- und Homomerenpaare liefern unterschiedliche Diastereomere\*\*

Manfred Christl,\* Stefan Groetsch und Kurt Günther

Cyclonona-1,2-dien **1** ist bei Raumtemperatur nahezu unbegrenzt haltbar. Seine bei  $130^\circ\text{C}$  eintretende Dimerisierung liefert im Falle des racemischen Gemisches die 1,2-Bis(methylen)cyclobutan-Derivate *cis*-**2**, *trans*-**2** und **3** im Verhältnis 5:10:1, wohingegen ein fast reines Enantiomer weit überwiegend *cis*-**2** gibt.<sup>[1]</sup> Dies erlaubt die Interpretation, dass die Vereinigung eines Homomerenpaares des racemischen **1** zu *cis*-**2** führt und die eines Enantiomerenpaares bevorzugt zu *trans*-**2** und daneben zu **3**.



1,3-Diphenylallene **4** war als zweites Beispiel für die Dimerisierung chiraler nichtracemischer Allene studiert worden. Beim Einsatz eines Präparates mit 35% optischer Reinheit war zwar der Drehwert auf null zurückgegangen, jedoch war die Produktverteilung (*cis*-**5**, *trans*-**5**, **6**) die gleiche



[\*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. S. Groetsch  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
 Fax: (+49) 931-8884606  
 E-mail: christl@chemie.uni-wuerzburg.de  
 Dr. K. Günther  
 INFRACOR GmbH, Analytisch Technische Services  
 Postfach 1345, 63403 Hanau (Deutschland)

[\*\*] Cycloallene, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der CHEMETALL GmbH gefördert. – 13. Mitteilung: M. Christl, S. Groetsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1871–1874.