

Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe, XXXV<sup>[1]</sup>**Die fördernde Rolle von Phosphinoester-Liganden bei der Synthese neutraler Carben-, Vinyliden- und Allenyliden-Ruthenium(II)-Komplexe<sup>☆</sup>**

Helmut Werner\*, Arthur Stark, Paul Steinert, Claus Grünwald und Justin Wolf

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-97074 Würzburg

Eingegangen am 29. Juli 1994

**Key Words:** Ruthenium(II) complexes, octahedral / Phosphino esters as mono- and bidentate ligands / Fluxional behaviour / Carbene complexes / Vinylidene complexes / Allenylidene complexes**Vinylidene Transition-Metal Complexes, XXXV<sup>[1]</sup>. – The Supporting Role of Phosphino Ester Ligands for the Synthesis of Neutral Carbene, Vinylidene and Allenylidene Ruthenium(II) Complexes<sup>☆</sup>**

The reaction of  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (**1**) with the phosphino esters  $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{R}$  (**2–4**) leads to complete ( $n = 1$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) or partial ( $n = 2$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ) displacement of the  $\text{PPh}_3$  ligands and formation of the octahedral ruthenium(II) complexes  $[\text{RuCl}_2(\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{R}_2)]$  (**5**, **6**) and  $[\text{RuCl}_2-(\text{PPh}_3)\{\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\{\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (**7**). Treatment of **5** with LiBr and LiI affords the dibromo- and diiodoruthenium derivatives **8** and **9**. While compound **5** reacts with CO and  $\text{SO}_2$  by cleavage of one Ru–O bond to yield the 1:1 adducts  $[\text{RuCl}_2(\text{L})(\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me})\{\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (**10**, **11**), the re-action of the dibromo derivative **8** with CO in solution gives the dicarbonyl complex  $[\text{RuBr}_2(\text{CO})_2(\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (**13**). If CO is passed over **8** in the solid state, the corresponding monocarbonyl compound **14** is formed. The hydridoruthenium(II) complex **16**, which is obtained from equimolar amounts of  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$  (**15**) and **2**, reacts with  $\text{HC}\equiv\text{CMe}$  by insertion to give the vinyl derivative  $[\text{RuCl}(\text{E}-\text{CH}=\text{CHMe})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)\{\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (**17**). Treatment of **5** with  $\text{HC}\equiv\text{CR}'$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, t\text{Bu}, \text{Ph}$ ) and of **6**, **8**, **9** with  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$  affords upon photochemical activation the octahedral vinylidene complexes  $[\text{RuX}_2-(=C=CHR)\{\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{R}\}\{\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{R}\}]$

(**18–21** and **23–25**) in good to excellent yield. At room temperature, these compounds (with the exception of **25**) are highly fluxional in solution. From  $^{31}\text{P}$ -NMR measurements, the free energies of activation  $\Delta G^\ddagger$  for the intramolecular rearrangement have been determined. Whereas the reaction of **5** with  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  leads to the carbene complex **30** containing the cyclic oxycarbene  $:\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}$  as ligand, the functionalized vinylidene derivatives **31** and **32** are formed on treatment of **5** with aryl-substituted alkynols  $\text{HC}\equiv\text{CCRR}'\text{OH}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Ph}, o\text{-Tol}$ ). These react in toluene solution at  $80^\circ\text{C}$  by elimination of water to give the allenylidene complexes  $[\text{RuCl}_2(=C=C=CRR')\{\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\{\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (**33**, **34**). The X-ray structure analysis of **33** reveals a *trans* disposition of the chloro ligands, the phosphorus atoms as well as of one  $\text{C}=\text{O}$  oxygen and the  $\alpha$ -C atom of the allenylidene unit. Compound **33** reacts with CO,  $\text{CN}t\text{Bu}$  and pyridine to give the 1:1 adducts  $[\text{RuCl}_2(\text{L})(=C=C=CPh_2)\{\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (**35–37**) and with HCl by attack on the central  $\text{C}=\text{C}$  bond to yield the vinylcarbene complex  $[\text{RuCl}_2(=C(\text{Cl})\text{CH}=\text{CRR}')\{\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (**38**). The preparation of the phosphino ketone  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$  (**40**) and its ruthenium complexes **41** and **42** is briefly described.

Für die Synthese von kumulierten Metall- $\pi$ -Systemen der allgemeinen Zusammensetzung  $L_n\text{M}=\text{C}=\text{CRR}'$  und  $L_n\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{CRR}'$  hatten wir uns in den letzten Jahren vor allem des Molekülbausteins  $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]$  bedient<sup>[2]</sup>. Die Verbindung  $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]_2$ , deren Zweikernstruktur von Binger, Krüger et al. kristallographisch bestimmt wurde<sup>[3]</sup>, dissoziiert in Lösung sehr leicht unter Bildung monomerer Einheiten  $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]$ <sup>[4]</sup>, die als 14-Valenzelektronenteilchen außerordentlich bereitwillig mit Lewis-Basen L zu quadratisch-planaren Komplexen des Typs *trans*- $[\text{RhCl}(\text{L})(\text{PiPr}_3)_2]$  reagieren<sup>[2,5]</sup>. Schon sehr bald nach der Isolierung von  $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]_n$ <sup>[6]</sup> hatten wir versucht, eine vergleichbare Rutheniumverbindung  $[\text{RuCl}_2(\text{PiPr}_3)_2]$ , (die für  $n = 1$  ebenfalls ein 14-Valenzelektronenteilchen wäre) zu synthetisieren, waren aber dabei nur zu dem 16-Valenzelektronen-Komplex  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$  gelangt<sup>[7]</sup>.

Da auch spätere Bemühungen zur Darstellung von  $[\text{RuCl}_2(\text{PiPr}_3)_2]_n$  scheiterten, sahen wir einen Ausweg aus diesem Dilemma darin, statt  $\text{PiPr}_3$  ein funktionalisiertes Phosphan  $i\text{Pr}_2\text{PX}$ , z. B. mit  $\text{X} = (\text{CH}_2)_n\text{OMe}, (\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2$  oder  $(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{R}$ , zu verwenden. Solche Phosphane haben die Fähigkeit, mit der Donorgruppe OMe, NMe<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>R temporär eine freie Koordinationsstelle am Metall zu besetzen, diese aber aufgrund der relativ schwachen Bindung M–O bzw. M–N auch rasch wieder freizugeben, so daß oft schon unter sehr milden Bedingungen (Raumtemperatur, Normaldruck) die Koordination eines besser koordinierenden Liganden wie z. B. CO oder CNR möglich ist<sup>[8]</sup>.

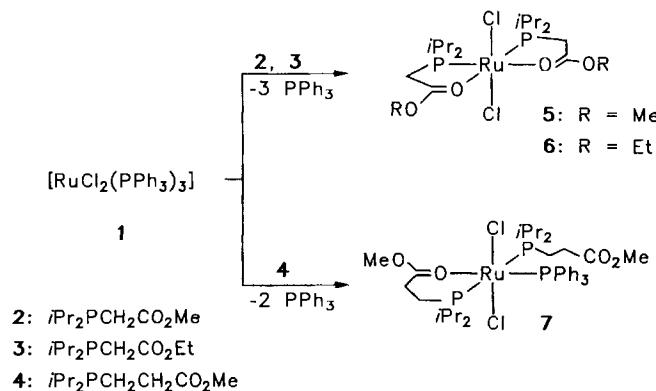
Nachdem wir in einer vorhergehenden Mitteilung kurz darüber berichteten, daß der Phosphinoether  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$  Ruthenium(II)-Verbindungen des Typs  $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr}_2\text{PX})_2]$  und daraus hergestellte Vinylidenderivate bil-

det<sup>[9]</sup>, zeigen wir jetzt, daß Phosphinoester  $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{R}$  dies in noch viel besserer Weise können. Damit ist ein Weg nicht nur zu Vinyliden-, sondern auch zu Carben- und Allenylidenkomplexen eröffnet. Es sollte erwähnt werden, daß über die Komplexbildungseigenschaften von Diphenylphosphinoestern schon zahlreiche Untersuchungen, vor allem von P. Braunstein et al.<sup>[10]</sup>, vorliegen.

### Synthese oktaedrischer Ruthenium(II)-Komplexe mit $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{R}$ ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) und $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ als Liganden

Das für die Darstellung von  $[\text{RuCl}_2\{\kappa^2(P,O)\}-i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}]_2$  bewährte Prinzip<sup>[9]</sup> läßt sich auch für die Synthese der Phosphinoester-Komplexe **5** und **6** anwenden. Die Verbindung **1** reagiert mit  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{R}$  (**2**, **3**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur unter vollständiger Verdrängung der  $\text{PPh}_3$ -Liganden in guter ( $\text{R} = \text{Me}$ ) bzw. sehr guter Ausbeute ( $\text{R} = \text{Et}$ ) zu den gewünschten Produkten **5** und **6**. Beides sind rosafarbene, kurzzeitig an Luft handhabbare Feststoffe, die in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Obwohl die IR- und NMR-Spektren keine eindeutige Aussage darüber zulassen, ob die Phosphoratome der Phosphinoester-Liganden *cis*- oder *trans*-ständig sind, favorisieren wir aufgrund der von Lindner et al. durchgeführten Kristallstrukturanalyse von  $[\text{RuCl}_2\{\kappa^2(P,O)\}-\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}]_2$ <sup>[11]</sup> den in Schema 1 angegebenen Strukturvorschlag. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **5** und **6** zeigen nur ein Signal und die IR-Spektren nur eine im Bereich koordinierter Carbonylgruppen auftretende  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung, so daß an der oktaedrischen Koordination mit zwei chelatbildenden  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{R}$ -Liganden kein Zweifel besteht.

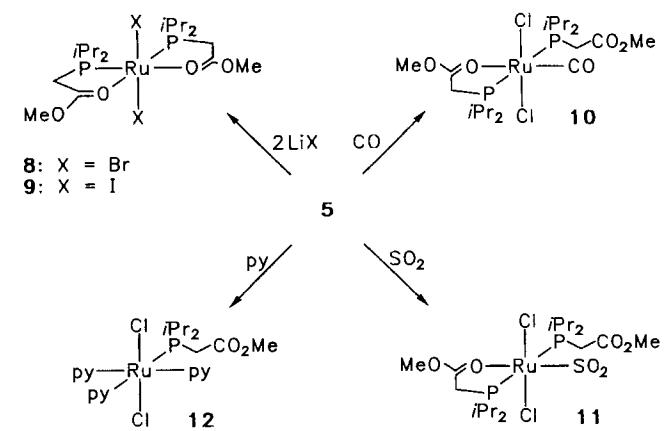
Schema 1



schen ein- und zweizähniger Koordination) ist offensichtlich sehr schnell, was auch mit der Beobachtung nur eines Singulets für die  $\text{OCH}_3$ -Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum übereinstimmt. Die Annahme, daß im festen Zustand ein Phosphan über  $P$  und  $O$ , das andere jedoch nur über  $P$  an das Zentralatom gebunden ist, wird durch das Auftreten von zwei  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden im IR-Spektrum bei 1723 und  $1651 \text{ cm}^{-1}$  bestätigt.

Während der Austausch  $\text{Cl}/\text{Br}$  und  $\text{Cl}/\text{I}$  problemlos gelingt und ausgehend von **5** die Dibromo- und Diiodoruthenium(II)-Komplexe **8** und **9** mit praktisch quantitativer Ausbeute zugänglich sind (Schema 2), blieben die Versuche zur Synthese eines Dihydrids  $[\text{RuH}_2\{\kappa^2(P,O)-i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}\}]_2$  erfolglos. Mit  $\text{CO}$  reagiert die Verbindung **5** sehr bereitwillig, wobei allerdings nicht wie bei der entsprechenden Umsetzung von  $[\text{RuCl}_2\{\kappa^2(P,O)-i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}\}]_2$  die Spaltung beider Ru–O-Bindungen, sondern nur die Spaltung einer Ru–O-Bindung stattfindet. Der Monocarbonyl-Komplex **10** hat laut  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei  $25^\circ\text{C}$  eine weitgehend starre Struktur, unterliegt jedoch bei höherer Temperatur einer raschen Fluktuation, die zu einer Äquilibrierung der beiden Phosphinoester-Liganden führt. Der recht hohe Koaleszenzpunkt, der für die beiden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auftretenden Doublets bei  $90^\circ\text{C}$  liegt, macht verständlich, warum bei Raumtemperatur keine Weiterreaktion von **10** mit  $\text{CO}$  zu der Dicarbonyl-Verbindung  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\{\kappa(P)-i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]_2$  eintritt.

Schema 2

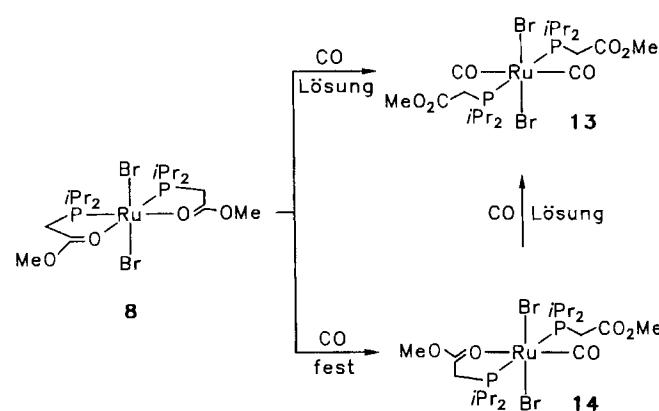


Bei der Umsetzung von **5** mit Schwefeldioxid tritt ebenfalls nur die Öffnung eines Chelatringes ein. Der  $\text{SO}_2$ -Komplex **11**, der mit 85% Ausbeute isoliert wird, ist ein orangefarbener, nur mäßig luftempfindlicher Feststoff, dessen IR-Spektrum mit intensitätsstarken Banden bei  $1260$  und  $1110 \text{ cm}^{-1}$  darauf hinweist, daß der  $\text{SO}_2$ -Ligand koplanar an das Metall gebunden ist<sup>[12]</sup>. Die Verbindung **11** besitzt auch bei  $90^\circ\text{C}$  noch eine starre Struktur, was an den zwei scharfen Signalen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 49.3$  und  $31.7$  zu erkennen ist. Aufgrund der großen Phosphor–Phosphor-Kopplung [ $J(\text{PP}) = 323 \text{ Hz}$ ] ist es sehr wahrscheinlich, daß die beiden  $i\text{Pr}_2\text{P}$ -Gruppen *trans*-ständig angeordnet sind.

Überraschend ist das Ergebnis der Reaktion von **5** mit überschüssigem Pyridin. Hierbei findet nicht nur eine Spaltung der beiden Ru–O-Bindungen, sondern auch die Verdrängung eines Phosphinoester-Liganden statt. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **12**, die ein gelber luftstabilier Feststoff ist, zeigt 6 Singulets für die Pyridin-Kohlenstoffatome, von denen 3 etwa doppelt so intensiv wie die restlichen 3 sind. Wir nehmen daher an, daß zwei Pyridinliganden sich in äquivalenten Positionen, und zwar in *trans*-Stellung zueinander befinden, während das dritte Pyridin *trans*-ständig zum Phosphoratom von  $\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$  ist. Dem vergleichbaren Komplex  $[\text{RuCl}_2(\text{py})_3(\text{PPh}_3)]$  kommt eine ganz analoge Struktur zu<sup>[13]</sup>.

Im Gegensatz zu **5** reagiert das Dibromo-Derivat **8** mit CO in Lösung zu der Dicarbonylruthenium(II)-Verbindung **13**, für die wir aufgrund der IR- und NMR-spektroskopischen Daten eine *all,trans*-Struktur postulieren (Schema 3). Im festen Zustand bildet sich aus **8** und CO der Monocarbonyl-Komplex **14**, dessen Spektren sich charakteristisch von denen der Dicarbonyl-Verbindung **13** unterscheiden. Das IR-Spektrum zeigt z. B. zwei C=O-Valenzschwingungen bei 1735 und 1640 cm<sup>-1</sup> für die freie und für die koordinierte Estergruppe und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind entsprechend zwei Signale für die OCH<sub>3</sub>-Protonen bei  $\delta = 3.69$  und 3.93 zu erkennen. Einen sehr ähnlichen Unterschied im Reaktionsverlauf in Lösung einerseits und im Feststoff andererseits hatten wir kürzlich auch bei der Einwirkung von CO auf den Phosphinoether-Komplex  $[\text{RuCl}_2\{\kappa^2(P,O)\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}\}_2]$  beobachtet<sup>[14]</sup>.

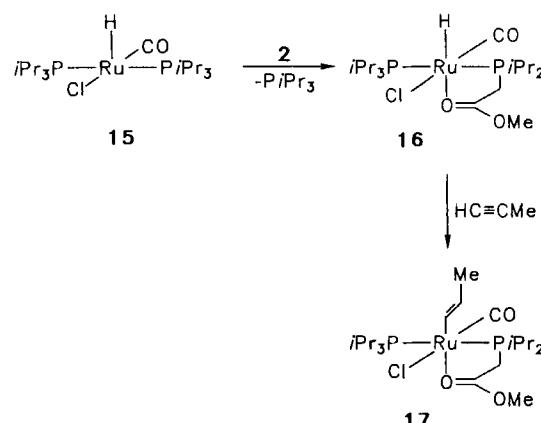
Schema 3



Eine Hydridoruthenium-Verbindung mit **2** als Liganden konnten wir zwar nicht ausgehend von **5**, jedoch durch Umsetzung des koordinativ ungesättigten Komplexes **15** mit dem Phosphinoester herstellen. In Dichlormethan bei Raumtemperatur entsteht aus **15** und einem fünffachen Überschuß von **2** die Verbindung **16** mit einer Ausbeute von über 80%. Der in Schema 4 angegebene Strukturvorschlag basiert in erster Linie auf dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das im Hochfeldbereich ein Hydridsignal mit zwei nahezu gleichen P-H-Kopplungen von 17.2 und 17.6 Hz zeigt, und auf dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, das zwei Dubletts (AB-Spinsystem) mit einer recht großen P-P-Kopplung aufweist. Die Koordi-

nation der Estergruppierung gibt sich im IR-Spektrum durch eine Absorption bei 1665 cm<sup>-1</sup> zu erkennen.

Schema 4

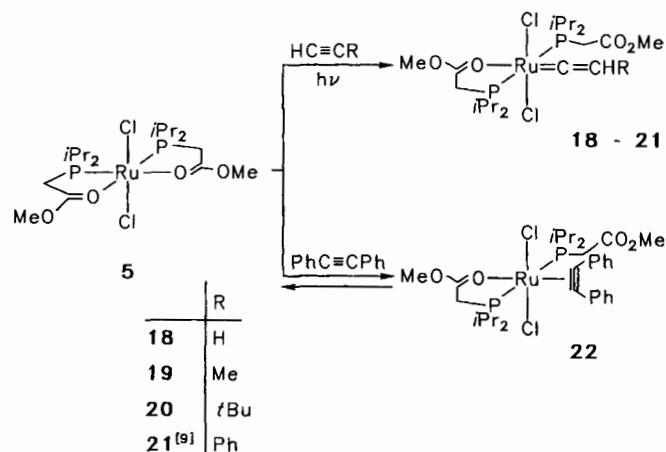


Während ein Austausch des PiPr<sub>3</sub>-Liganden von **16** gegen ein zweites  $\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ -Molekül scheitert, findet bei Einwirkung von HC≡CMe auf **16** vermutlich zuerst eine Addition und danach eine Insertion des Alkins in die Ru–H-Bindung statt. Man erhält den Alkenyl-Komplex **17** als cremefarbenden Feststoff mit einer Ausbeute von 75%. Da die beiden Signale für die Vinylprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **17** eine H-H-Kopplung von 15.3 Hz zeigen, nehmen wir an, daß sie sich in *trans*-Stellung an der C=C-Doppelbindung befinden. Ein sehr ähnlicher Wert wurde für die Verbindung  $[\text{Os}(\text{CH}=\text{CHMe})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$  gefunden, deren Konfiguration durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert ist<sup>[15]</sup>.

### Vinyliden- und Allenylen-Ruthenium(II)-Komplexe

Ähnlich wie  $[\text{RuCl}_2\{\kappa^2(P,O)\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}\}_2]$ <sup>[9]</sup> und die quadratisch-planare Rhodiumverbindung  $[\text{RhCl}\{\kappa(P)\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\{\kappa^2(P,O)\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$ <sup>[16]</sup> reagiert auch **5** mit terminalen Alkinen photochemisch unter Bildung der Vinylidenkomplexe **18–21** (Schema 5). Für **19–21** (gelbe bzw. orangefarbene Feststoffe) beträgt die Ausbeute 80–85%. Die am Vinylidengerüst unsubstituierte Verbindung **18** ist nur unter Acetylenatmosphäre stabil und konnte daher nicht in reiner Form isoliert, sondern nur spektroskopisch charakterisiert werden. Das Molekül besitzt in Lösung ebenso wie die substituierten Derivate **19–21** eine fluktuierende Struktur, die erst bei tiefen Temperaturen ( $-65^\circ\text{C}$  bis  $-90^\circ\text{C}$ ) eingefroren werden kann. Die freie Aktivierungsenergie für den intramolekularen Umlagerungsprozeß beträgt 48–52 kJ/mol. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **18–21** (die Daten von **21** wurden schon kurz erwähnt<sup>[9]</sup>) zeigen im Tieffeldbereich zwei charakteristische Triplets bei ca.  $\delta = 345$ –355 und  $\delta = 90$ –115, die den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Vinyliden-Kohlenstoffatomen zuordnen sind. Das Vorliegen einer freien und einer koordinierten Estergruppe in den oktaedrischen Komplexen wird durch das Auftreten von zwei C=O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren von **19–21** bei ca. 1720–1725 und 1645–1660 cm<sup>-1</sup> belegt.

Schema 5



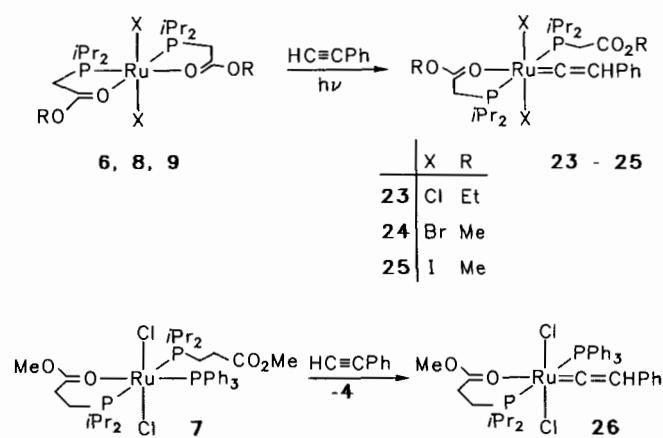
Mit Diphenylacetylen reagiert **5** photochemisch reversibel unter Öffnung einer Chelatbindung und Koordination des Alkins. Sofort nach dem Ende der Bestrahlung tritt die Rückreaktion ein und nach ca. 20 Minuten lässt sich ausschließlich die Ausgangsverbindung **5** nachweisen. Als Beweis für die Bildung von **22** (Schema 5) dient das IR-Spektrum, in dem neben zwei  $\nu(\text{C=O})$ -Banden bei 1720 und  $1620 \text{ cm}^{-1}$  eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung bei  $1945 \text{ cm}^{-1}$  auftritt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind ähnlich wie im Spektrum von **21** zwei Dubletts von virtuellen Triplets für die diastereotopen  $\text{PCHCH}_3$ -Protonen der  $i\text{Pr}_2\text{P}$ -Einheiten zu erkennen. Die aus den Beobachtungen zu folgernde Labilität der Alkin–Ru(II)-Bindung (die zugleich erklärt, warum bei der Synthese von **18 – 21** keine Alkin-Ruthenium-Zwischenstufe nachgewiesen werden kann) ist nicht unerwartet<sup>[17]</sup> und auch aufgrund theoretischer Überlegungen verständlich<sup>[18]</sup>.

Problemlos gelingt die Darstellung der Phenylvinyliden-Komplexe **23 – 25** aus **6, 8** oder **9** und  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$  (Schema 6). Dabei hat sich wiederum eine photochemische Aktivierung als günstig erwiesen. Die Geschwindigkeit des Fluktuationsvorganges für **21, 24** und **25** nimmt bei Raumtemperatur in der Reihenfolge  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  ab. Dieser Befund steht im Gegensatz zu Resultaten von Lindner et al. über die Umlagerungstendenz von kationischen Halogeno(phosphinoether)palladium-Verbindungen<sup>[19]</sup>, stimmt jedoch mit der zu erwartenden Zunahme der Elektronendichte am Metallzentrum beim Gang von Cl über Br zu I überein.

Die Umsetzung von **7** mit Phenylacetylen führt bereits bei  $25^\circ\text{C}$  ohne Bestrahlung zur Abspaltung eines Phosphinoesterliganden und zur Bildung des Vinylidenkomplexes **26** (Schema 6). Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum dieses Moleküls zeigt bei Raumtemperatur das Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung von  $377 \text{ Hz}$ , die für eine *trans*-Stellung der Phosphan-Liganden spricht. Im IR-Spektrum erscheint die  $\nu(\text{C=O})$ -Bande bei  $1610 \text{ cm}^{-1}$ , so daß an der Bindung der Estergruppe an das Metall kein Zweifel besteht.

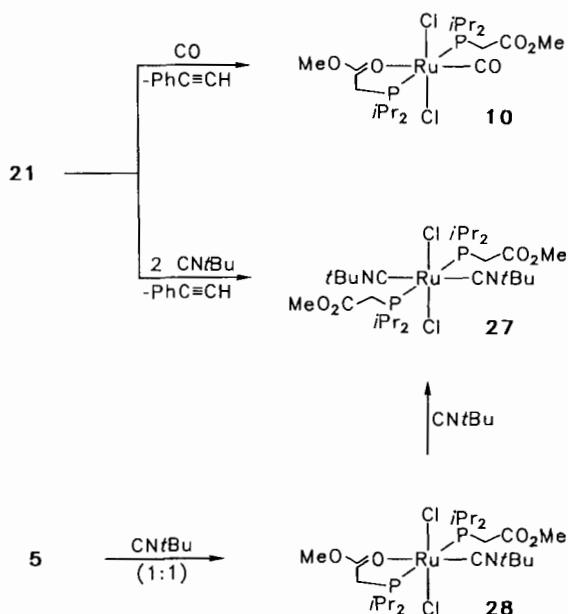
Unterschiedlich verhält sich der Phenylvinyliden-Komplex **21** gegenüber CO und  $\text{CN}t\text{Bu}$  (siehe Schema 7). Während beim Einleiten von CO in eine Toluol-Lösung von **21**

Schema 6



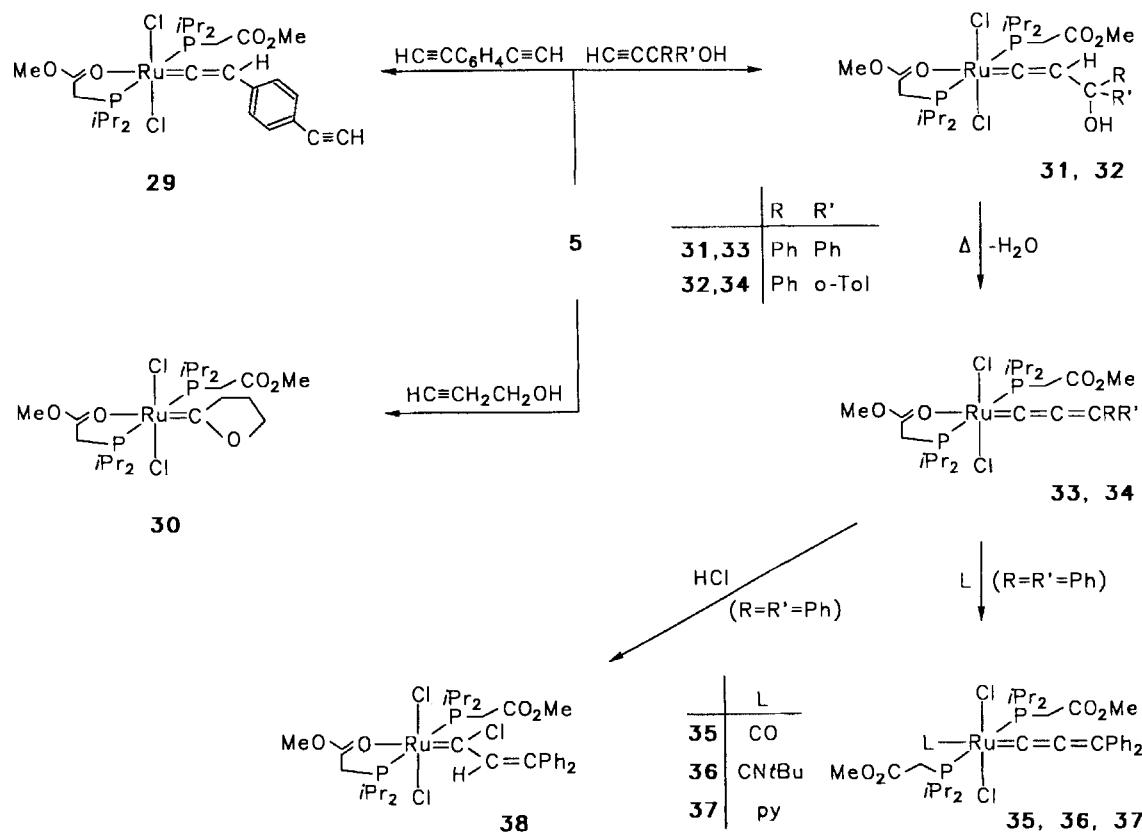
innerhalb weniger Minuten die Monocarbonyl-Verbindung **10** (und Phenylacetylen) entsteht und diese auch bei mehrstündigem Rühren unter CO-Atmosphäre unverändert vorliegt, bildet sich bei Einwirkung von überschüssigem  $\text{CN}t\text{Bu}$  quantitativ der Bis(isonitril)-Komplex **27**. Verwendet man nur ein Äquivalent  $\text{CN}t\text{Bu}$ , so erhält man ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen **21** und **27**. Die zu **10** analoge Monoisonitril-Verbindung **28** entsteht dagegen bei der Reaktion des Bis(chelat)-Komplexes **5** mit  $\text{CN}t\text{Bu}$  im Verhältnis 1 : 1 und kann als beigegebener, mikrokristalliner Feststoff mit 70% Ausbeute isoliert werden. Mit weiterem *tert*-Butylicontril reagiert **28** zu der Verbindung **27**, deren spektroskopische Daten eine *all,trans*-Konfiguration wahrscheinlich machen. Da bei der Umsetzung äquimolarer Mengen **21** und  $\text{CN}t\text{Bu}$  der Komplex **28** nicht faßbar ist, nehmen wir an, daß auf dem Weg von **21** zu **27** eine Isonitril(vinyliden)-Zwischenstufe  $[\text{RuCl}_2(=\text{C=CHPh})(\text{CN}t\text{Bu})\{\kappa(P)\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}_2]$  auftritt, die mit einem zweiten Molekül  $\text{CN}t\text{Bu}$  rasch unter Spaltung der Ruthenium–Vinyliden-Bindung reagiert.

Schema 7



Die Reaktionen von **5** mit dem Diin  $1.4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$  und mit funktionalisierten 1-Alkinen sind in Schema 8 zusammengefaßt. Da bekannt war, daß sich aus  $[\text{RhCl}(\text{iPr}_3)_2]_n$  und  $1.4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$  die zweikernige Verbindung  $[(\text{iPr}_3)_2\text{Cl}\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}]\text{RhCl}-(\text{iPr}_3)_2$  bildet<sup>[20]</sup>, hatten wir erwartet, daß auch aus **5** und dem Diin ein Bis(vinyliden)-Komplex entsteht. Dies ist aber selbst bei Verwendung eines Überschusses von **5** nicht der Fall. Der freie  $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Rest des Vinyliden-Liganden von **29** ist möglicherweise sterisch sehr gut abgeschirmt, so daß der Angriff eines zweiten (ziemlich großen!) Moleküls von **5** an der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung behindert ist. Von den spektroskopischen Daten von **29** sind vor allem die beiden Triplets bei  $\delta = 353.2$  und  $109.6$  und die beiden Singulets bei  $\delta = 75.7$  und  $74.3$  hervorzuheben, die den  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -C-Atomen des Vinylidenliganden und den Kohlenstoffatomen der nicht-koordinierten  $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Gruppe zuzuordnen sind. Der Komplex **29** zeigt ebenso wie die Verbindungen **18–21** in Lösung ein fluktuierendes Verhalten, wobei die Koaleszenztemperatur und die freie Aktivierungsenergie für **21** und **29** nahezu identisch sind.

Schema 8



Aus **5** und 3-Butin-1-ol erhält man in sehr guter Ausbeute den Carbenkomplex **30**, der ein gelber, wenig luftempfindlicher Feststoff ist. Seine Bildung dürfte über eine Zwischenstufe mit der Baueinheit  $\text{Ru}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  erfolgen, die nach intramolekularem nucleophilem Angriff der OH-Gruppe am  $\alpha$ -C-Atom den cyclischen Carbenliganden bildet. Ähnliche Beispiele für solche Cyclisierungsreaktionen sind aus der Literatur bekannt<sup>[21]</sup>. Erstaun-

licherweise reagiert der mit der postulierten Zwischenstufe vergleichbare Vinylidenkomplex **21** (und ebenso die entsprechende Phosphinoether-Verbindung  $[\text{RuCl}_2(\text{C}=\text{CHPh})-\{\kappa^2(P,\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}\}\{\kappa^2(P,\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}\}]^{[9]}$ ) nicht mit Methanol, und zwar selbst dann nicht, wenn Methanol als Solvens verwendet wird.

Die Umsetzungen von **5** mit den substituierten 2-Propin-1-olen  $\text{HC}\equiv\text{CCPh}(\text{R})\text{OH}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, o\text{-Tol}$ ) führen auf einem Weg, wie ihn Selegue vorgezeichnet hat<sup>[22]</sup> und wie auch wir ihn am Rhodium ausgenutzt haben<sup>[23]</sup>, mit fast quantitativer Ausbeute zu den OH-funktionalisierten Vinylidenkomplexen **31** und **32**. Beim Erwärmen auf  $80^\circ\text{C}$  in Toluol eliminieren diese bereitwillig  $\text{H}_2\text{O}$  und bilden die Allenylidene ruthenium(II)-Verbindungen **33** und **34** (Schema 8). Bei ihnen handelt es sich um dunkelrote, kurzzeitig an Luft handhabbare Feststoffe, die in den meisten organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Pentan und Hexan, gut löslich sind. Charakteristische Daten für **33** und **34** sind die IR-aktive, recht intensive  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung bei  $1915$  bzw.  $1885\text{ cm}^{-1}$  und im Tieffeldbereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums die Signale bei  $\delta = 306.2, 249.0$  und  $147.7$  (**33**) bzw.

$311.0, 242.2$  und  $147.8$  (**34**) für die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Kohlenstoffatome der Allenylideneinheit. Sehr ähnliche Werte haben Dixneuf und Mitarbeiter kürzlich bei kationischen Allenylidene ruthenium(II)-Komplexen gefunden<sup>[24]</sup>.

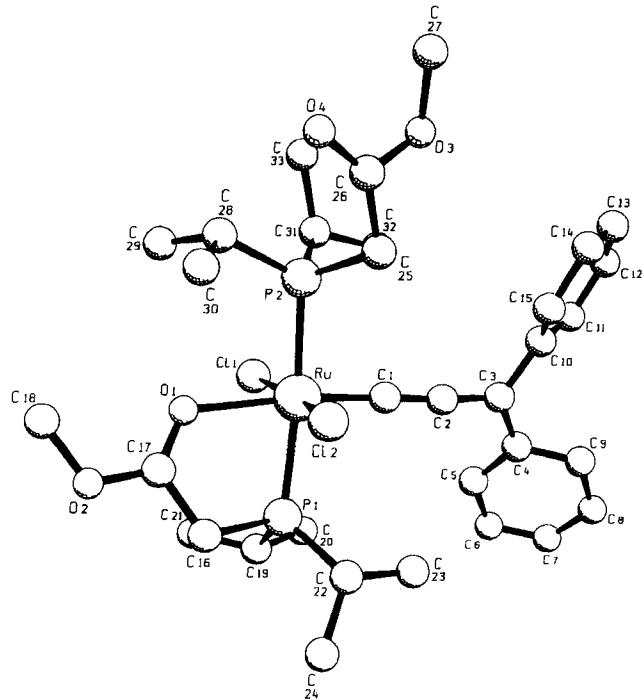
In bezug auf die Reaktivität der exemplarisch untersuchten Verbindung **33** ist zum einen die Öffnung der Chelatbindung bei Einwirkung von  $\text{CO}$ ,  $\text{CnBu}$  oder Pyridin und zum anderen die Addition von  $\text{HCl}$  an das kumulierte  $\pi$ -

System zu erwähnen. Von den substituierten Diphenylallenyliden-Komplexen **35–37** ist das CO-Derivat nur unter CO-Atmosphäre stabil und reagiert bei Abwesenheit von CO sehr rasch zu **33** zurück. Die im Vergleich zu **36** und **37** wesentlich größere Labilität von **35** ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die beiden  $\pi$ -Akzeptorliganden CO und :C=C=CPh<sub>2</sub> sich in *trans*-Stellung zueinander befinden und gemeinsam um das symmetriegerechte, besetzte Metall-d-Orbital konkurrieren. Dabei verliert das CO und wird intramolekular durch das Sauerstoffatom einer der Estergruppen verdrängt. Die gegenüber CO besseren Donoren CNtBu und Pyridin sind offensichtlich fester gebunden und erlauben daher problemlos die Isolierung der Verbindungen **36** und **37**. Ihre Zusammensetzung ist elementaranalytisch und durch die spektroskopischen Daten belegt. Die Bildung des Vinylcarben-Komplexes **38** aus **35** und HCl ist insofern nicht überraschend, als man weiß, daß auch andere, *in situ* erzeugte Allenylidenruthenium-Verbindungen mit Alkoholen (vor allem mit Methanol) zu Alkoxy(vinyl)carben-Derivaten reagieren<sup>[25]</sup>. Der Komplex **33** ist gegenüber Methanol allerdings inert.

### Die Molekülstruktur des Allenylidenkomplexes **33**

Wie Abb. 1 zeigt, besitzt der Komplex eine etwas verzerrt oktaedrische Struktur mit den Phosphoratomen und den Chloro-Liganden in *trans*-Position zum Allenylidenfragment befindet sich das Carbonyl-Sauerstoffatom einer Estergruppierung. Der Winkel O1–Ru–C1 beträgt 174.2(5) $^\circ$ . Der Abstand Ru–C1 ist mit 1.84(1) Å nur wenig kürzer als in monokationischen Allenylidenruthenium-Verbindungen mit einer Cl–Ru=C=C=CRR'-Einheit [1.884(5) bzw. 1.85(2) Å]<sup>[22,26]</sup>, jedoch deutlich verkürzt im Vergleich zu dem dikationischen *trans*-konfigurierten Bis(allenyliden)-Komplex [Ru(=C=C=C(OMe)–CH=CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [1.997(7) Å]<sup>[27]</sup>. Die Länge der C1–C2-Bindung entspricht der Erwartung<sup>[22,26,27]</sup>; sie deutet zugleich an, daß für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse neben der Grenzformel Ru=C=C=CRR' noch eine weitere mit einer Dreifachbindung zwischen C1 und C2 berücksichtigt werden muß. Der Winkel Ru–C1–C2 beträgt 178(1) $^\circ$  und derjenige für C1–C2–C3 175(1) $^\circ$ , was die nahezu lineare Anordnung der Ru–C1–C2–C3-Einheit bestätigt. Die Diederwinkel [Ru,C1,C2,O1,C1]/[C2,C3,C4,C10] (73 $^\circ$ ) und [Ru,P1,P2,O1,C1]/[C2,C3,C4,C10] (160 $^\circ$ ) zeigen, daß die durch die *ipso*-C-Atome der Phenylgruppen und die  $\beta$ - und  $\gamma$ -C-Atome des Allenylidenliganden definierte Ebene gegenüber den beiden genannten Molekülebenen etwas verdreht ist. Die Ru–Cl- und Ru–P-Abstände in **33** sind sehr ähnlich zu denjenigen in dem Phosphinoether-Komplex [RuCl<sub>2</sub>(=C=CHPh){ $\kappa$ (P)-iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe}{ $\kappa^2$ (P,O)-iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe}] (**39**) und das gleiche trifft auch für die Bindungswinkel Cl–Ru–P und Cl–Ru–Cl zu<sup>[9]</sup>. Der Ru–O1-Atomabstand in **33** ist 0.12 Å kürzer als die Ru–O-Bindung in **39**, was dafür spricht, daß eine C=O-Gruppe ein besserer Donor als eine OCH<sub>3</sub>-Gruppe ist.

Abb. 1. Struktur von **33** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ru–Cl(1) 2.375(4), Ru–Cl(2) 2.397(4), Ru–P(1) 2.368(5), Ru–P(2) 2.391(4), Ru–O(1) 2.26(1), Ru–C(1) 1.84(1), C(1)–C(2) 1.27(2), C(2)–C(3) 1.34(2), C(3)–C(4) 1.45(2), C(3)–C(10) 1.47(2), O(1)–C(17) 1.23(2), O(4)–C(26) 1.09(4); Cl(1)–Ru–Cl(2) 169.8(1), Cl(1)–Ru–P(1) 94.5(2), Cl(1)–Ru–P(2) 88.4(2), Cl(1)–Ru–O(1) 84.9(3), Cl(1)–Ru–C(1) 95.9(5), Cl(2)–Ru–P(1) 86.0(1), Cl(2)–Ru–P(2) 90.0(1), Cl(2)–Ru–O(1) 85.3(4), Cl(2)–Ru–C(1) 94.2(4), P(1)–Ru–P(2) 172.4(1), P(1)–Ru–O(1) 78.7(4), P(1)–Ru–C(1) 95.5(5), P(2)–Ru–O(1) 94.6(3), P(2)–Ru–C(1) 91.3(5), O(1)–Ru–C(1) 174.2(5), Ru–P(1)–C(16) 99.8(7), Ru–P(1)–C(19) 123.3(5), Ru–P(1)–C(22) 118.9(6), Ru–O(1)–C(17) 120.2(9), Ru–C(1)–C(2) 178.1(1), C(1)–C(2)–C(3) 175.1(1), C(2)–C(3)–C(10) 118.1(1), C(4)–C(3)–C(10) 122.1(1)

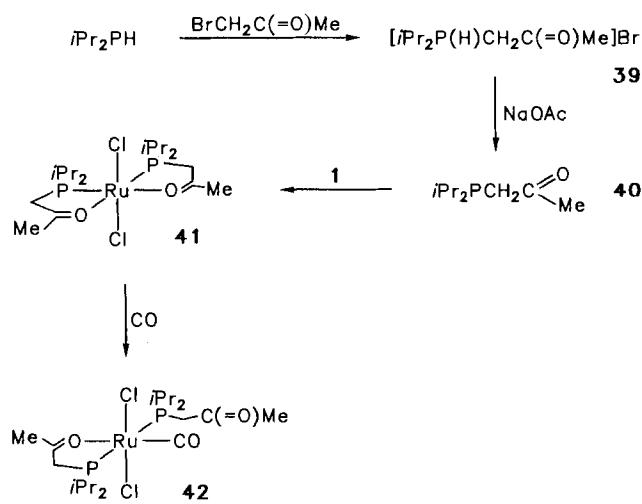


### Ruthenium(II)-Komplexe mit iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>C(=O)CH<sub>3</sub>

Ergänzend zu den Studien über die komplexbildenden Eigenschaften der Phosphinoester iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R (**2**, **3**) haben wir auch das Verhalten des entsprechenden Phosphinoesters iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>C(=O)CH<sub>3</sub> (**40**) untersucht. Als geeignet für die Darstellung von **40** erwies sich eine von Shaw et al. entwickelte Methode<sup>[28]</sup>, die auf der Quartärsilicierung von Diisopropylphosphan mit Bromacetan und anschließender Abspaltung von HBr beruht (Schema 9). Danach ist **40** (eine farblose, sehr oxidationsempfindliche Flüssigkeit) in Gramm-Mengen mit einer Ausbeute von 30% zugänglich. Die Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten belegt. Analog wie die Phosphinoester **2** und **3** reagiert auch **40** mit [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**1**) in Dichlormethan bei Raumtemperatur zu dem oktaedrischen Komplex **41**. Die Ausbeute an isolierter Substanz (orange-farbener Feststoff) beträgt 88%. Im IR-Spektrum von **41** erscheint die C=O-Valenzschwingung bei 1630 cm<sup>-1</sup> und damit bei etwas niedrigerer Frequenz als für **5** und **6**. Die Umsetzung von **41** mit CO liefert die zitronengelbe Monocarbonyl-Verbindung **42**, die auch bei längerem Röhren unter CO-Atmosphäre nicht unter Bruch der zweiten Ru–O-

Bindung in einen Dicarbonyl-Komplex übergeht. Das fluktuierende Verhalten von **42** ist ähnlich demjenigen von **10** (Schema 2), d. h. eine Koaleszenz der beiden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale ist erst bei  $100^\circ\text{C}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) zu beobachten. Für die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  läßt sich ein Wert von ca. 68 kJ/mol ermitteln<sup>[29]</sup>. Dieses Ergebnis macht noch einmal deutlich, daß eine Carbonylfunktion fester als ein Ether-Sauerstoffatom an Ruthenium(II) gebunden ist und sich daher Phosphinoether besser als Phosphinoester und Phosphonoketone als hemilabile Chelatliganden eignen.

Schema 9



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG für die Unterstützung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt außerdem Frau A. Burger und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Frau R. Schedl und Frau M. L. Schäfer für DTA- und NMR-Messungen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **1**<sup>[30]</sup> und **15**<sup>[7]</sup>, die Phosphinoester **2–4**<sup>[16]</sup> und  $i\text{Pr}_2\text{PH}$ <sup>[31]</sup> wurden nach Literaturangabe hergestellt. Für die Synthese von **21** siehe Ref.<sup>[9]</sup>. Die Alkine und Alkinole waren Handelsprodukte (Aldrich, ABCR) oder wurden von Arbeitsgruppen des Instituts für organische Chemie zur Verfügung gestellt. – Schmelzpunkte wurden durch DTA bestimmt. – IR: Perkin-Elmer 1420 und Bruker IFS 25 FT. – NMR: Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200, Bruker AMX 400. –  $^{13}\text{C}$ -NMR: stets C,H-entkoppelt; vt = virtuelles Triplet,  $N = {}^3J(\text{PH}) + {}^5J(\text{PH})$  bzw.  ${}^1J(\text{PC}) + {}^3J(\text{PC})$ .

1. *Verbesserte Darstellung von  $[\text{RuCl}_2\{\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]_2$  (5)*: Eine Lösung von 1.01 g (1.04 mmol) **1** in 10 ml Dichlormethan wird mit 0.83 ml (4.16 mmol) **2** versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Solvens i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand zuerst mit 8 ml Ether und nach 15 min mit 8 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein rosaroter, kristalliner Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit Ether/Hexan (1:1) gewaschen und i.Vak. getrocknet wird. Ausb. 421 mg (74%). Für spektroskopische Daten siehe Ref.<sup>[9]</sup>.

2.  *$[\text{RuCl}_2\{\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}\}]_2$  (6)*: Analog wie für **5** beschrieben, ausgehend von 1.02 g (1.06 mmol) **1** und 0.51 ml (2.33 mmol) **3**. Rosaroter, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 540 mg

(88%), Schmp.  $107^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1650\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 4.52$  [q,  $J(\text{HH}) = 7.1\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 3.34 [vt,  $N = 10.2\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{PCH}_2$ ], 2.49 (m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.32 [t,  $J(\text{HH}) = 7.1\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 1.25 [dvt,  $N = 14.3$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3\text{ Hz}$ , 24H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 181.8$  (s,  $\text{CO}_2$ ), 64.4 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 36.2 (vt,  $N = 15.1\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 27.2 (vt,  $N = 23.6\text{ Hz}$ ,  $\text{PCHCH}_3$ ), 19.2, 18.8 (jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ), 13.9 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 81.0 MHz):  $\delta = 71.5$  (s). –  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (580.5): ber. C 41.38, H 7.29; gef. C 41.68, H 7.59.

3.  *$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\{\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\{\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (7)*: Eine Lösung von 590 mg (0.62 mmol) **1** in 10 ml Dichlormethan wird mit 0.67 ml (3.10 mmol) **4** versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Solvens i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit 5 ml Ether versetzt. Nach 15 min Röhren fügt man noch 10 ml Hexan zu, worauf sich langsam ein hellbrauner Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert, mehrmals mit Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 183 mg (35%), Schmp.  $90^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{frei}}$   $1723$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{koord.}}$   $1651\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.73-6.82$  (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.97 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.05 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 2.73 (m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.29 (m, 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.35 (m, 24H,  $\text{PCHCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 179.9$  (s,  $\text{CO}_2$ ), 135.2–126.3 (mehrere überlappende Signale,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 53.6 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 29.0 (s,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ), 27.8 [vt,  $N = 21.8\text{ Hz}$ ,  $\text{PCHCH}_3$ ], 19.6, 19.4 (jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ), 15.3 [vt,  $N = 21.3\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2$ ]. –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162.0 MHz):  $\delta = 55.2$  (br, 2P,  $i\text{Pr}_2\text{P}$ ), 50.2 (t,  $J(\text{PP}) = 32\text{ Hz}$ , 1P,  $\text{PPh}_3$ ). –  $\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}$  (842.8): ber. C 54.16, H 6.82; gef. C 54.81, H 6.53.

4.  *$[\text{RuBr}_2\{\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]_2$  (8)*: Eine Lösung von 144 mg (0.26 mmol) **5** in 10 ml Aceton wird mit 135 mg (1.56 mmol) LiBr (wasserfrei) versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei tritt langsam ein Farbwechsel von Rosa nach Violett ein. Das Solvens wird i.Vak. entfernt und der Rückstand mit 30 ml Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird i.Vak. zur Trockne gebracht und der ölige Rückstand solange in 10 ml Hexan gerührt, bis ein violetter, mikrokristalliner Feststoff entstanden ist. Danach wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Rückstand mit Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 153 mg (92%), Schmp.  $121^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1645\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 4.01$  (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.46 [vt,  $N = 10.1\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{PCH}_2$ ], 2.58 (m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.26 [dvt,  $N = 13.7$ ,  $J(\text{HH}) = 6.4\text{ Hz}$ , 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.23 [dvt,  $N = 14.6$ ,  $J(\text{HH}) = 7.1\text{ Hz}$ , 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 182.3$  (s,  $\text{CO}_2$ ), 55.2 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 37.8 [vt,  $N = 23.3\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2$ ], 28.0 [vt,  $N = 22.5\text{ Hz}$ ,  $\text{PCHCH}_3$ ], 19.7, 19.3 (jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 81.0 MHz):  $\delta = 72.2$  (s). –  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (641.3): ber. C 33.71, H 5.97; gef. C 34.05, H 6.13.

5.  *$[\text{RuI}_2\{\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]_2$  (9)*: Analog wie für **8** beschrieben, ausgehend von 172 mg (0.31 mmol) **5** und 316 mg (1.86 mmol)  $\text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Reaktionszeit 3 h. Lilafarbener, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 219 mg (96%), Schmp.  $103^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1641\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta = 3.49$  [vt,  $N = 9.9\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{PCH}_2$ ], 3.43 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.75 (m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.18 [dvt,  $N = 14.8$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3\text{ Hz}$ , 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.08 [dvt,  $N = 13.2$ ,  $J(\text{HH}) = 6.9\text{ Hz}$ , 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50.3 MHz):  $\delta = 182.2$  (s,  $\text{CO}_2$ ), 54.8 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 40.8 [vt,  $N = 24.6\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2$ ], 30.7 [vt,  $N = 22.6\text{ Hz}$ ,  $\text{PCHCH}_3$ ], 20.3, 20.2 (jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 81.0 MHz):  $\delta = 73.2$  (s). –  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{I}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (735.3): ber. C 29.40, H 5.21; gef. C 29.41, H 5.07.

6.  *$[\text{RuCl}_2(\text{CO})\{\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}\}\{\kappa^2(\text{P},\text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (10)*: Durch eine Lösung von 122 mg (0.22 mmol) **5** in

10 ml Toluol wird 2 min ein schwacher CO-Strom geleitet, wobei eine Farbänderung von Rosa nach Gelb eintritt. Nach 30 min Rühren wird das Solvens i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand zweimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden i.Vak. eingeengt und das verbleibende Öl wird mit 10 ml Hexan zur Kristallisation gebracht. Man erhält gelbe Kristalle. Ausb. 100 mg (78%), Schmp. 132°C (Zers.). – IR (KBr): v(RuCO) 1950, v(C=O)<sub>frei</sub> 1720, v(C=O)<sub>koord.</sub> 1640 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, 80°C, 400 MHz): δ = 3.58 [d, J(PH) = 6.1 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>], 3.31 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.02 (m, 2H, PCHCH<sub>3</sub>), 2.73 [d, J(PH) = 7.9 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>], 2.11 (m, 2H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.50, 1.39, 1.10 (jeweils m, 24H, PCHCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, -20°C, 100.6 MHz): δ = 206.6 [dd, J(PC) = J(P'C) = 13.4 Hz, RuCO], 183.8 [dd, <sup>2</sup>J(PC) = 19.8 Hz, <sup>3</sup>J(PC) = 2.4 Hz, CO<sub>2</sub>], 170.7 (br, CO<sub>2</sub>), 55.2, 51.2 (jeweils s, OCH<sub>3</sub>), 32.4, 24.8 [jeweils d, J(PC) = 20.4 Hz, PCH<sub>2</sub>], 24.1 [d, J(PC) = 20.4 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 22.9 [d, J(PC) = 18.7 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 19.6, 18.7, 17.9, 17.5 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, 25°C, 162.0 MHz): δ = 50.7, 36.8 [jeweils d, AB-Spinsystem, J(PP) = 324 Hz]. – Für Fluktuation (in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>): T<sub>c</sub> = 90°C (bei 162.0 MHz), ΔG<sup>‡</sup> = 66.4 kJ/mol. – C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>Ru (580.4): ber. C 48.08, H 5.72, N 7.01; gef. C 48.83, H 6.04, N 6.81.

7. *[RuCl<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>{κ(P)-}iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me}<sub>{κ<sup>2</sup>(P,O)-}iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me}]</sub></sub>* (**11**): Durch eine Lösung von 134 mg (0.24 mmol) **5** in 5 ml Dichlormethan wird 3 min ein schwacher SO<sub>2</sub>-Strom geleitet, wobei eine Farbänderung von Rosa nach Orangegelb eintritt. Die Lösung wird 30 min bei Raumtemp. unter SO<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt und danach das Solvens i.Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wird mit 5 ml Ether/Pentan (1:1) zur Kristallisation gebracht. Die orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 126 mg (85%), Schmp. 135°C (Zers.). – IR (KBr): v(C=O)<sub>frei</sub> 1720, v(C=O)<sub>koord.</sub> 1620, v<sub>asymp</sub>(SO<sub>2</sub>) 1260, v<sub>sym</sub>(SO<sub>2</sub>) 1110 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 4.03 [d, J(PH) = 8.6 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>], 3.68, 3.53 (jeweils s, je 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.36 (m, 2H, PCHCH<sub>3</sub>), 3.06 [d, J(PH) = 9.9 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>], 2.86 (m, 2H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.71 [dd, J(PH) = 16.2, J(HH) = 7.2 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.55 [dd, J(PH) = 13.3, J(HH) = 7.2 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.48 [dd, J(PH) = 15.7, J(HH) = 7.2 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.39 [dd, J(PH) = 14.7, J(HH) = 7.1 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 184.6 [dd, <sup>2</sup>J(PC) = 15.7, <sup>3</sup>J(PC) = 4.8 Hz, CO<sub>2</sub>], 170.6 [dd, <sup>2</sup>J(PC) = 14.2, <sup>3</sup>J(PC) = 3.5 Hz, CO<sub>2</sub>], 56.3, 51.4 (jeweils s, OCH<sub>3</sub>), 33.1 [d, J(PC) = 21.3 Hz, PCH<sub>2</sub>], 24.9 [dd, <sup>1</sup>J(PC) = 21.8, <sup>3</sup>J(PC) = 2.2 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 23.4 [dd, <sup>1</sup>J(PC) = 17.4, <sup>3</sup>J(PC) = 2.2 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 22.9 [d, J(PC) = 11.0 Hz, PCH<sub>2</sub>], 19.6, 19.2, 18.2, 17.6 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162.0 MHz): δ = 49.3, 31.7 [jeweils d, AB-Spinsystem, J(PP) = 323 Hz]. – C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>SRu (616.5): ber. C 35.07, H 6.21; gef. C 34.78, H 6.10.

8. *[RuCl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub><{κ(P)-}iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me}]* (**12**): Eine Lösung von 183 mg (0.33 mmol) **5** in 8 ml Dichlormethan wird mit 0.27 ml (3.32 mmol) Pyridin versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand durch Röhren mit 5 ml Ether zur Kristallisation gebracht. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung wird der gelbe, mikrokristalline Feststoff zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 148 mg (75%), Schmp. 165°C (Zers.). – IR (KBr): v(C=O) 1725 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 9.25 (m, 4H, o-H von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 8.35 (m, 2H, o-H von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 7.51 (m, 3H, p-H von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 6.98 (m, 6H, m-H von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 3.56 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.18 [d, J(PH) = 6.8 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>], 2.56 (m, 2H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.07 [dd, J(PH) = 14.0, J(HH) = 7.1 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>], 0.92 [dd, J(PH) = 12.7, J(HH) = 6.9 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 171.5 [d,

J(PC) = 11.3 Hz, CO<sub>2</sub>], 157.8, 153.7, 135.1, 134.4, 123.4, 122.7 (jeweils s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 51.2 (s, OCH<sub>3</sub>), 25.2 [d, J(PC) = 20.1 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 24.2 [d, J(PC) = 14.0 Hz, PCH<sub>2</sub>], 17.2, 16.8 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162.0 MHz): δ = 48.6 (s). – C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PRu (599.5): ber. C 48.08, H 5.72, N 7.01; gef. C 48.83, H 6.04, N 6.81.

9. *all,trans-[RuBr<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>{κ(P)-}iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me]<sub>2</sub>* (**13**): Durch eine Lösung von 83 mg (0.13 mmol) **8** in 10 ml Dichlormethan wird 2 min ein schwacher CO-Strom geleitet, wobei eine Farbänderung von Rosa nach Gelb eintritt. Nach 45 min Rühren unter CO-Atmosphäre wird wie für **10** beschrieben aufgearbeitet. Gelber, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 72 mg (80%), Schmp. 92°C (Zers.). – IR (KBr): v(RuCO) 1990, v(C=O) 1735 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 80°C, 200 MHz): δ = 3.69 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.39 [vt, N = 7.7 Hz, 4H, PCH<sub>2</sub>], 2.93 (m, 4H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.43 [dvt, N = 12.0, J(HH) = 6.7 Hz, 12H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.26 [dvt, N = 14.3, J(HH) = 7.3 Hz, 12H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): δ = 197.9 [t, J(PC) = 12.8 Hz, RuCO], 170.5 [vt, N = 5.1 Hz, CO<sub>2</sub>], 52.1 (s, OCH<sub>3</sub>), 27.6 [vt, N = 14.4 Hz, PCH<sub>2</sub>], 24.3 [vt, N = 23.5 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 17.7, 17.6 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81.0 MHz): δ = 34.0 (s). – C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru (697.4): ber. C 34.45, H 5.49; gef. C 34.14, H 5.41.

10. *Reaktion von **8** mit CO in festem Zustand*: Ein Schlenkrohr gefüllt mit 154 mg (0.24 mmol) **8** wird evakuiert und bei Raumtemp. mit CO belüftet. Nach 10 d ist eine Farbänderung von Violett nach Orangegelb eingetreten. Die IR- und NMR-Spektren des gebildeten Feststoffs zeigen, daß neben **14** noch ca. 10% der Ausgangsverbindung **8** vorliegen. Daten für **14**: IR (KBr): v(RuCO) 1945, v(C=O)<sub>frei</sub> 1735, v(C=O)<sub>koord.</sub> 1640 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 3.93, 3.69 (jeweils s, je 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.43 [d, J(PH) = 6.9 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>], 3.21 [d, J(PH) = 9.1 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>], 2.96 (m, 4H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.43 [dvt, N = 12.0, J(HH) = 6.7 Hz, 12H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.19 [dvt, N = 14.3, J(HH) = 7.3 Hz, 12H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 36.2 MHz): δ = 46.0, 33.8 (jeweils d, AB-Spinsystem, J(PP) = 311 Hz).

11. *[RuHCl(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>{κ<sup>2</sup>(P,O)-}iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me}]</sub>* (**16**): Eine Lösung von 296 mg (0.61 mmol) **15** in 5 ml Dichlormethan wird mit 0.6 ml (3.05 mmol) **2** versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand durch Röhren mit 5 ml Ether zur Kristallisation gebracht. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der farblose Feststoff mehrmals mit Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 252 mg (81%), Schmp. 108°C (Zers.). – IR (KBr): v(RuH) 2050, v(RuCO) 1900, v(C=O) 1665 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 3.16 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.00 [d, J(PH) = 8.5 Hz, 1H von PCH<sub>2</sub>], 2.96 (d, J(PH) = 8.6 Hz, 1H von PCH<sub>2</sub>], 2.65 (m, 3H, PCHCH<sub>3</sub> von PiPr<sub>3</sub>], 2.49, 2.21 (jeweils m, je 1H, PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P), 1.37 [dvt, N = 12.6, J(HH) = 8.6 Hz, 9H, PCHCH<sub>3</sub> von PiPr<sub>3</sub>], 1.33 [dvt, N = 12.5, J(HH) = 7.9 Hz, 9H, PCHCH<sub>3</sub> von PiPr<sub>3</sub>], 1.19 [dd, J(PH) = 16.2, J(HH) = 7.1 Hz, 3H, PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P], 1.14 [dd, J(PH) = 15.8, J(HH) = 7.2 Hz, 3H, PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P], 1.07 [dd, J(PH) = 14.7, J(HH) = 7.1 Hz, 3H, PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P], 0.93 [dd, J(PH) = 13.9, J(HH) = 7.1 Hz, 3H, PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P], -16.56 [dd, J(PH) = 17.2, J(P'H) = 17.6 Hz, 1H, RuH]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ = 204.9 [dd, J(PC) = J(P'C) = 13.9 Hz, RuCO], 181.0 [dd, <sup>2</sup>J(PC) = 13.2, <sup>3</sup>J(PC) = 3.3 Hz, CO<sub>2</sub>], 53.4 (s, OCH<sub>3</sub>), 33.6 [d, J(PC) = 19.7 Hz, PCH<sub>2</sub>], 25.1 [dd, <sup>1</sup>J(PC) = 20.1, <sup>3</sup>J(PC) = 1.7 Hz, PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P], 24.5 [dd, <sup>1</sup>J(PC) = 19.4, <sup>3</sup>J(PC) = 1.4 Hz, PCHCH<sub>3</sub> von PiPr<sub>3</sub>], 24.0 [dd, <sup>1</sup>J(PC) = 23.0, <sup>3</sup>J(PC) = 1.7 Hz, PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P], 19.7, 19.6 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub> von PiPr<sub>3</sub>], 19.0, 18.9, 18.8, 18.7 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162.0 MHz): δ = 65.9,

57.0 [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 278 \text{ Hz}$ ]. –  $\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{ClO}_3\cdot\text{P}_2\text{Ru}$  (516.0): ber. C 44.22, H 8.00; gef. C 43.63, H 8.12.

12.  $[\text{Ru}((E)\text{-CH=CHMe})\text{Cl}(\text{CO})(\text{iPr}_3)\{\kappa^2(\text{P}, \text{O})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (**17**): Durch eine Lösung von 103 mg (0.20 mmol) **16** in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird 1 min ein schwacher Propinstrom geleitet. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit 2 ml Hexan zur Kristallisation gebracht. Cremefarbene Kristalle. Ausb. 83 mg (75%). – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})$  1910,  $\nu(\text{C=O})$  1645  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 7.05$  [d,  $^3J(\text{HH})_{\text{trans}} = 15.3 \text{ Hz}$ , 1H, RuCH], 5.60 (m, 1H, =CHMe), 3.17 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.84 (m, 3H, PCHCH<sub>3</sub> von PiPr<sub>3</sub>), 2.75, 2.37 (jeweils m, je 1H, PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P), 2.02 [vt,  $N = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H, PCH<sub>2</sub>], 1.38 [dvt,  $N = 12.4$ ,  $J(\text{HH}) = 7.4 \text{ Hz}$ , 9H, PCHCH<sub>3</sub> von PiPr<sub>3</sub>], 1.35 [dvt,  $N = 12.2$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$ , 9H, PCHCH<sub>3</sub> von PiPr<sub>3</sub>], 1.29 [d,  $^3J(\text{PH}) = 7.3 \text{ Hz}$ , =CHCH<sub>3</sub>], 1.04 [dvt,  $N = 13.1$ ,  $J(\text{HH}) = 7.5 \text{ Hz}$ , 6H, PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P], 1.03 [dvt,  $N = 12.2$ ,  $J(\text{HH}) = 6.8 \text{ Hz}$ , 6H, PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 208.7$  [dd,  $J(\text{PC}) = J(\text{P}'\text{C}) = 14.7 \text{ Hz}$ , RuCO], 182.1 [dd,  $^2J(\text{PC}) = 13.4$ ,  $^4J(\text{PC}) = 3.3 \text{ Hz}$ , CO<sub>2</sub>], 148.2 [dd,  $J(\text{PC}) = J(\text{P}'\text{C}) = 10.7 \text{ Hz}$ , RuCH], 128.6 [dd,  $J(\text{PC}) = J(\text{P}'\text{C}) = 3.0 \text{ Hz}$ , =CHCH<sub>3</sub>], 54.4 (s, OCH<sub>3</sub>), 33.0 [d,  $J(\text{PC}) = 20.1 \text{ Hz}$ , PCH<sub>2</sub>], 25.5 [dd,  $^1J(\text{PC}) = 22.7$ ,  $^3J(\text{PC}) = 1.6 \text{ Hz}$ , PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P], 25.0 [dd,  $^1J(\text{PC}) = 19.1$ ,  $^3J(\text{PC}) = 2.3 \text{ Hz}$ , PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P], 24.6 [dd,  $^1J(\text{PC}) = 18.8$ ,  $^3J(\text{PC}) = 1.4 \text{ Hz}$ , PCHCH<sub>3</sub> von PiPr<sub>3</sub>], 24.1 (s, =CHCH<sub>3</sub>), 19.7, 19.4 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub> von PiPr<sub>3</sub>), 19.0, 18.6 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub> von iPr<sub>2</sub>P). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz):  $\delta = 50.8$ , 38.6 [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 290 \text{ Hz}$ ]. –  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{ClO}_3\text{P}_2\text{Ru}$  (556.1): ber. C 47.52, H 8.16; gef. C 46.98, H 8.09.

13. *Reaktion von 5 mit Acetylen*: In einem NMR-Rohr werden 125 mg (0.23 mmol) **5** in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und durch die Lösung wird 1 min ein schwacher Acetylenstrom geleitet. Danach wird die Lösung in einer gekühlten Bestrahlungsapparatur 4 h mit einer fokussierten 450-W-Lampe (Oriel) bestrahlt. Dabei tritt eine Farbänderung von Rosa nach Orange ein. Die NMR-Spektren zeigen, daß neben **5** zu etwa gleichen Teilen der Vinylidenkomplex **18** vorliegt. Da er sich bei Entfernen der Acetylenatmosphäre zersetzt und Versuche zur Isolierung scheiterten, wurde er spektroskopisch charakterisiert. Daten für **18**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta = 3.42$  (m, PCH<sub>2</sub>; Signal überlappt mit demjenigen von **5**), 3.29 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.23 [dt,  $J(\text{PH}) = 3.2$ ,  $J(\text{HH}) = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H, =CH<sub>2</sub>], 2.36 (m, 4H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.21 [dvt,  $N = 14.5$ ,  $J(\text{HH}) = 7.1 \text{ Hz}$ , 12H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.14 [dvt,  $N = 13.7$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$ , 12H, PCHCH<sub>3</sub>]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50.3 MHz):  $\delta = 345.9$  [t,  $J(\text{PC}) = 15.1 \text{ Hz}$ , Ru=C], 176.5 (s, CO<sub>2</sub>), 88.3 [t,  $J(\text{PC}) = 3.4 \text{ Hz}$ , =CH<sub>2</sub>], 52.9 (s, OCH<sub>3</sub>), 35.9 [vt,  $N = 18.3 \text{ Hz}$ , PCH<sub>2</sub>], 23.7 [vt,  $N = 21.4 \text{ Hz}$ , PCHCH<sub>3</sub>], 18.7, 18.5 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , -90°C, 36.2 MHz):  $\delta = 38.9$ , 31.0 [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 353 \text{ Hz}$ ].

14.  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHMe})\{\kappa(\text{P})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\{\kappa^2(\text{P}, \text{O})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (**19**): Analog wie für **18** beschrieben, ausgehend von 122 mg (0.22 mmol) **5** und Propin. Nach 2 h Bestrahlung wird das Solvens i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand durch Röhren mit 0.2 ml Ether zur Kristallisation gebracht. Da **19** teilweise in Ether löslich ist, wird die Suspension mit 3 ml Pentan versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der orangefarbene Feststoff mit 5 ml Pentan gewaschen und getrocknet. Ausb. 102 mg (78%), Schmp. 61°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  1725,  $\nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}$  1645  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 3.57$  [t,  $J(\text{PH}) = 3.8 \text{ Hz}$ , 1H, =CHCH<sub>3</sub>], 3.29 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>), 3.29 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.85 (m, 4H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 3H, =CHCH<sub>3</sub>), 1.40 [dvt,  $N = 14.2$ ,  $J(\text{HH}) =$

7.2 Hz, 12H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.31 [dvt,  $N = 13.4$ ,  $J(\text{HH}) = 6.5 \text{ Hz}$ , 12H, PCHCH<sub>3</sub>]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50°C, 50.3 MHz):  $\delta = 350.1$  [t,  $J(\text{PC}) = 15.6 \text{ Hz}$ , Ru=C], 176.7 (br, CO<sub>2</sub>), 96.3 [t,  $J(\text{PC}) = 4.1 \text{ Hz}$ , =CHMe], 52.9 (s, OCH<sub>3</sub>), 27.7 (br, PCH<sub>2</sub>), 23.3 [vt,  $N = 20.9 \text{ Hz}$ , PCHCH<sub>3</sub>], 18.6, 18.5 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>), 1.9 (s, =CHCH<sub>3</sub>). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , -65°C, 36.2 MHz):  $\delta = 36.9$ , 31.3 [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 371 \text{ Hz}$ ]. – Für Fluktuation (in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ):  $T_c = -5^\circ\text{C}$  (bei 36.2 MHz),  $\Delta G^* = 48.4 \text{ kJ/mol}$ . –  $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (592.5): ber. C 42.57, H 7.15; gef. C 43.00, H 7.23.

15.  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHtBu})\{\kappa(\text{P})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\{\kappa^2(\text{P}, \text{O})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (**20**): In einem NMR-Rohr wird eine Lösung von 124 mg (0.22 mmol) **5** in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  mit 62  $\mu\text{l}$  (0.48 mmol)  $\text{HC}\equiv\text{CtBu}$  versetzt und in einer gekühlten Bestrahlungsapparatur 9 h mit einer fokussierten 450-W-Lampe (Oriel) bestrahlt. Das Solvens wird i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand durch Röhren mit 5 ml Pentan zur Kristallisation gebracht. Die überstehende Lösung wird von dem orangefarbenen, mikrokristallinen Niederschlag abdekantiert, dieser mit Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 118 mg (85%), Schmp. 106°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  1728,  $\nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}$  1660,  $\nu(\text{C=C})$  1640  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 3.75$  (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.18 [t,  $J(\text{PH}) = 3.7 \text{ Hz}$ , 1H, =CHtBu], 3.24 [vt,  $N = 7.5 \text{ Hz}$ , 4H, PCH<sub>2</sub>], 2.74 (m, 4H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.31 [dvt,  $N = 14.4$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$ , 24H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.09 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 352.0$  [t,  $J(\text{PC}) = 15.3 \text{ Hz}$ , Ru=C], 182.0 (s, CO<sub>2</sub>), 115.4 [t,  $J(\text{PC}) = 4.1 \text{ Hz}$ , =CHtBu], 66.9 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 53.3 (s, OCH<sub>3</sub>), 32.6 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.3 [vt,  $N = 23.1 \text{ Hz}$ , PCH<sub>2</sub>], 23.4 [vt,  $N = 20.4 \text{ Hz}$ , PCHCH<sub>3</sub>], 18.8, 18.6 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -80°C, 36.2 MHz):  $\delta = 34.2$ , 26.9 [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 371 \text{ Hz}$ ]. – Für Fluktuation (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $T_c = -8^\circ\text{C}$  (bei 36.2 MHz),  $\Delta G^* = 47.8 \text{ kJ/mol}$ . –  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (634.6): ber. C 45.42, H 7.62; gef. C 45.29, H 7.86.

16. *Reaktion von 5 mit Diphenylacetylen*: In einem NMR-Rohr wird eine Lösung von 66 mg (0.12 mmol) **5** in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  mit 47 mg (0.26 mmol) Diphenylacetylen versetzt und in einer gekühlten Bestrahlungsapparatur 1 h mit einer fokussierten 450-W-Lampe (Oriel) bestrahlt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der orangegelben Lösung zeigt, daß **5** und der Alkinkomplex **22** in etwa gleichen Mengen vorliegen. Eine fortdauernde Bestrahlung ändert an dem Verhältnis **5**:**22** praktisch nichts. Nach Abziehen des Solvens erhält man einen ölichen Rückstand, der durch Röhren mit Pentan nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Versuche zur Trennung von **5** und **22** durch Chromatographie scheiterten. Daten für **22**: IR (KBr):  $\nu(\text{C=C})$  1940,  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  1720,  $\nu(\text{C=})_{\text{koord.}}$  1620  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.37$  (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.97 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.12 [vt,  $N = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H, PCH<sub>2</sub>], 2.44 (m, 4H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.49 [dvt,  $N = 13.2$ ,  $J(\text{HH}) = 6.6 \text{ Hz}$ , 12H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.43 [dvt,  $N = 14.8$ ,  $J(\text{HH}) = 7.5 \text{ Hz}$ , 12H, PCHCH<sub>3</sub>]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C, 81.0 MHz):  $\delta = 51.6$  (s).

17.  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})\{\kappa(\text{P})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}\}\{\kappa^2(\text{P}, \text{O})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}\}]$  (**23**): a) Eine Lösung von 77 mg (0.13 mmol) **6** in 13 ml Toluol wird mit 87  $\mu\text{l}$  (0.79 mmol) Phenylacetylen versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt, wobei eine Farbänderung von Rosa nach Braun eintritt. Nach Abziehen des Solvens erhält man einen ölichen Rückstand, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf das Vorliegen von etwa gleichen Teilen **6** und **23** hinweist. Eine Steigerung der Ausbeute an **23** ist auch durch längere Reaktionszeit nicht möglich. – b) Eine Lösung von 154 mg (0.26 mmol) **6** in 13 ml Dichlormethan wird mit 63  $\mu\text{l}$  (0.57 mmol) Phenylacetylen versetzt und 30 min in einem gekühlten Tauchschaftreaktor mit einer 125-W-Lampe (Philips HPK) bestrahlt. Die Lösung wird filtriert, das

Solvens i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand durch Röhren mit 5 ml Pentan zur Kristallisation gebracht. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung wird der orangefarbene, mikrokristalline Feststoff mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 149 mg (84%), Schmp. 145°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  1709,  $\nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}$  1650,  $\nu(\text{C=C})$  1585 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 7.56–7.14 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.84 [t,  $J(\text{PH})$  = 3.9 Hz, 1H, =CHPh], 4.49 [q,  $J(\text{HH})$  = 7.2 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 3.50 [vt,  $N$  = 7.4 Hz, 4H, PCH<sub>2</sub>], 3.04 (m, 4H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.57 [dvt,  $N$  = 14.7,  $J(\text{HH})$  = 7.3 Hz, 12H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.56 [dvt,  $N$  = 14.1,  $J(\text{HH})$  = 6.9 Hz, 12H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.54 [t,  $J(\text{HH})$  = 7.2 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 355.5 [t,  $J(\text{PC})$  = 17.2 Hz, Ru=C], 177.4 (s, CO<sub>2</sub>), 132.3, 128.2, 125.5, 123.8 (jeweils s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 108.7 [t,  $J(\text{PC})$  = 4.7 Hz, =CHPh], 66.4 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.3 [vt,  $N$  = 14.6 Hz, PCH<sub>2</sub>], 23.0 [vt,  $N$  = 24.8 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 18.4, 18.3 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>), 13.9 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, -80°C, 36.2 MHz):  $\delta$  = 36.6, 29.6 [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP})$  = 369 Hz]. Für Fluktuation (in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>):  $T_c$  = 6°C (bei 36.2 MHz),  $\Delta G^*$  = 50.4 kJ/mol. – C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ru (682.6): ber. C 49.27, H 7.09; gef. C 49.73, H 7.38.

18. [*RuBr*(=C=CHPh) { $\kappa(P)$ -iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me} { $\kappa^2(P,O)$ -iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me}] (**24**): Eine Lösung von 138 mg (0.22 mmol) **8** in 13 ml Dichlormethan wird mit 52 µl (0.46 mmol) Phenylacetylen versetzt und 1 h in einem gekühlten Tauchsachchreaktor mit einer 125-W-Lampe (Philips HPK) bestrahlt. Danach wird die Lösung filtriert, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal mit je 3 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. eingeengt und das verbleibende Öl durch Röhren mit 5 ml Hexan zur Kristallisation gebracht. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung wird der rosafarbene, mikrokristalline Feststoff mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 119 mg (73%), Schmp. 100°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  1715,  $\nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}$  1645,  $\nu(\text{C=C})$  1595 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, -40°C, 400 MHz):  $\delta$  = 7.24–6.85 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.66 [t,  $J(\text{PH})$  = 3.6 Hz, 1H, =CHPh], 3.83 (m, 2H von PCH<sub>2</sub> und 2H von PCHCH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.38 (m, 2H, PCHCH<sub>3</sub>), 3.21 [d,  $J(\text{PH})$  = 8.8 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>], 1.81 [dd,  $J(\text{PH})$  = 15.0,  $J(\text{HH})$  = 7.2 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.52 [dd,  $J(\text{PH})$  = 14.9,  $J(\text{HH})$  = 6.9 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.35 [dd,  $J(\text{PH})$  = 12.6,  $J(\text{HH})$  = 7.0 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.14 [dd,  $J(\text{PH})$  = 13.9,  $J(\text{HH})$  = 7.0 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, -40°C, 100.6 MHz):  $\delta$  = 355.6 [dd,  $J(\text{PC})$  =  $J(\text{P'C})$  = 15.3 Hz, Ru=C], 181.9 [dd,  $J(\text{PC})$  = 12.5,  $J(\text{P'C})$  = 3.9 Hz, CO<sub>2</sub>], 171.0 [d,  $J(\text{PC})$  = 7.7 Hz, CO<sub>2</sub>], 131.5, 128.1, 125.5, 124.0 (jeweils s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 108.6 [dd,  $J(\text{PC})$  =  $J(\text{P'C})$  = 6.8 Hz, =CHPh], 65.9 (s, OCH<sub>3</sub>), 51.2 (s, OCH<sub>3</sub>), 32.3 [d,  $J(\text{PC})$  = 20.1 Hz, PCH<sub>2</sub>], 27.8 [vt,  $N$  = 21.9 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 24.6 [d,  $J(\text{PC})$  = 17.9 Hz, PCH<sub>2</sub>], 23.4 [d,  $J(\text{PC})$  = 18.5 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 19.6, 19.0, 18.0, 17.6 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, -50°C, 162.0 MHz):  $\delta$  = 34.9, 29.8 [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP})$  = 356 Hz]. – Für Fluktuation (in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>):  $T_c$  = 20°C (bei 162.0 MHz),  $\Delta G^*$  = 53.2 kJ/mol. – C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ru (743.5): ber. C 42.00, H 5.96; gef. C 42.25, H 6.09.

19. [*RuI*<sub>2</sub>(=C=CHPh) { $\kappa(P)$ -iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me} { $\kappa^2(P,O)$ -iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me}] (**25**): Analog wie für **24** beschrieben, ausgehend von 152 mg (0.21 mmol) **9** und 51 µl (0.46 mmol) Phenylacetylen. Orangebrauner, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 79 mg (45%), Schmp. 84°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  1710,  $\nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}$  1630,  $\nu(\text{C=C})$  1580 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 7.34–6.83 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.61 [t,  $J(\text{PH})$  = 3.6 Hz, 1H, =CHPh], 3.42 (m, 4H, PCHCH<sub>3</sub>), 3.19 (br, 10H, OCH<sub>3</sub> und PCH<sub>2</sub>), 1.29 (m, 24H, PCHCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 353.6 [t,  $J(\text{PC})$  = 15.2 Hz, Ru=C], 172.9 (s, CO<sub>2</sub>), 131.1, 128.1,

125.6, 124.1 (jeweils s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 109.8 [t,  $J(\text{PC})$  = 4.1 Hz, =CHPh], 65.9 (s, OCH<sub>3</sub>), 31.9 [vt,  $N$  = 20.9 Hz, PCH<sub>2</sub>], 23.4 (vt,  $N$  = 21.4 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 19.1, 18.8 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, -85°C, 36.2 MHz):  $\delta$  = 29.2, 25.5 (jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP})$  = 343 Hz). – Für Fluktuation (in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>):  $T_c$  = 32°C (bei 36.2 MHz);  $\Delta G^*$  = 55.6 kJ/mol. – C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ru (837.5): ber. C 37.29, H 5.30; gef. C 37.85, H 5.51.

20. [*RuCl*<sub>2</sub>(=C=CHPh) (PPh<sub>3</sub>) { $\kappa^2(P,O)$ -iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me}] (**26**): Eine Lösung von 102 mg (0.12 mmol) **7** in 0.5 ml CDCl<sub>3</sub> wird mit 133 µl (1.21 mmol) Phenylacetylen versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand durch Röhren mit 1 ml Pentan zur Kristallisation gebracht. Brauner, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 38 mg (43%), Schmp. 84°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})$  1610,  $\nu(\text{C=C})$  1585 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 7.79–6.74 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.73 [dd,  $J(\text{PH})$  =  $J(\text{P'H})$  = 3.8 Hz, 1H, =CHPh], 3.23 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.23 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 3.01 (m, 2H, PCHCH<sub>3</sub>), 2.28 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>), 1.61 (m, 12H, PCHCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 354.3 [dd,  $J(\text{PC})$  = 15.3,  $J(\text{P'C})$  = 15.9 Hz, Ru=C], 185.1 (s, CO<sub>2</sub>), 135.2 [d,  $J(\text{PC})$  = 2.4 Hz, PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 135.0 [d,  $J(\text{PC})$  = 2.9 Hz, PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 132.2, 131.5 (jeweils s, =CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.4 [d,  $J(\text{PC})$  = 2.4 Hz, PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 127.8 (s, =CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.5 [d,  $J(\text{PC})$  = 2.1 Hz, PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 127.3 (s, =CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 101.8 [dd,  $J(\text{PC})$  =  $J(\text{P'C})$  = 2.2 Hz, =CHPh], 65.8 (s, OCH<sub>3</sub>), 28.0 (s, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 22.3 [dd,  $J(\text{PC})$  = 19.3,  $J(\text{PC})$  = 4.9 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 19.8, 19.2 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>), 19.0 [dd,  $J(\text{PC})$  = 15.1,  $J(\text{PC})$  = 4.8 Hz, PCH<sub>2</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81.0 MHz):  $\delta$  = 24.3, 17.5 [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP})$  = 377 Hz]. – C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru (740.7): ber. C 58.37, H 5.72; gef. C 58.82, H 5.43.

21. Reaktion von **21** mit CO: In eine Lösung von 72 mg (0.11 mmol) **21** in 0.8 ml THF wird bei Raumtemp. 2 min CO eingeleitet. Es tritt eine rasche Farbänderung von Orange nach Hellgelb ein. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Lösung zeigt, daß neben **10** auch Phenylacetylen entstanden ist. Röhrt man noch 30 min und zieht dann das Solvens i. Vak. ab, so kann **10** in praktisch quantitativer Ausbeute isoliert werden.

22. all,trans-[*RuCl*<sub>2</sub>(CNtBu)<sub>2</sub>{ $\kappa(P)$ -iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me}] (**27**): a) Eine Lösung von 132 mg (0.20 mmol) **21** in 5 ml Dichlormethan wird mit 0.5 ml (4.42 mmol) tBuNC versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand durch Röhren mit 5 ml Ether zur Kristallisation gebracht. Hellgelber, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 122 mg (85%). – b) Eine Lösung von 125 mg (0.23 mmol) **5** in 5 ml Dichlormethan wird mit 54 µl (0.48 mmol) tBuNC versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Ausb. 119 mg (72%), Schmp. 174°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{CN})$  2100,  $\nu(\text{C=O})$  1725 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.62 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.24 [vt,  $N$  = 6.4 Hz, 4H, PCH<sub>2</sub>], 2.69 (m, 4H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.51 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.36 [dvt,  $N$  = 15.2,  $J(\text{HH})$  = 7.3 Hz, 12H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.25 [dvt,  $N$  = 13.5,  $J(\text{HH})$  = 6.8 Hz, 12H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 171.8 [d,  $J(\text{PC})$  = 3.7 Hz, CO<sub>2</sub>], 154.0 [t,  $J(\text{PC})$  = 13.0 Hz, C=N], 56.9 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 51.5 (s, OCH<sub>3</sub>), 30.5 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 25.6 [vt,  $N$  = 7.5 Hz, PCH<sub>2</sub>], 24.0 [vt,  $N$  = 21.2 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 18.2, 17.5 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81.0 MHz):  $\delta$  = 36.9 (s). – C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ru (718.7): ber. C 46.79, H 7.85, N 3.89; gef. C 47.01, H 7.99, N 3.96.

23. [*RuCl*<sub>2</sub>(CNtBu) { $\kappa(P)$ -iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me} { $\kappa^2(P,O)$ -iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me}] (**28**): Eine Lösung von 144 mg (0.26 mmol) **5** in 10 ml Dichlormethan wird mit 29 µl (0.26 mmol) tBuNC versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **27** beschrieben. Beigefarbene Kristalle. Ausb. 116 mg (70%),

Schmp. 176°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{CN})$  2060,  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  1730,  $\nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}$  1655  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 3.76, 3.56$  [jeweils s, je 3H,  $\text{OCH}_3$ ], 3.17, 2.91 [jeweils vt,  $N = 6.8$  Hz, je 2H,  $\text{PCH}_2$ ], 2.66 [m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.26 [s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.19 [m, 24H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 183.1$  [dd,  $J(\text{PC}) = 16.5$ ,  $J(\text{PC}) = 4.2$  Hz,  $\text{CO}_2$ ], 172.3 [dd,  $J(\text{PC}) = 11.6$ ,  $J(\text{PC}) = 4.8$  Hz,  $\text{CO}_2$ ], 156.5 [dd,  $J(\text{PC}) = J(\text{P'C}) = 12.7$  Hz,  $\text{C}=\text{N}$ ], 57.0 [s,  $\text{OCH}_3$ ], 55.3 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 51.4 [s,  $\text{OCH}_3$ ], 32.3 [d,  $J(\text{PC}) = 18.1$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ], 31.5 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 24.1 [d,  $J(\text{PC}) = 18.0$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ], 23.9 [d,  $J(\text{PC}) = 21.1$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], 22.5 [d,  $J(\text{PC}) = 19.6$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], 19.9, 19.0, 17.9, 17.3 [jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81.0 MHz):  $\delta = 48.6, 37.8$  [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 328$  Hz]. –  $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (635.6): ber. C 43.47, H 7.45, N 2.20; gef. C 43.91, H 7.45, N 2.07.

24.  $[\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{CH}-4)\{\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\{\kappa^2(\text{P}, \text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (29): Eine Lösung von 228 mg (0.41 mmol) 5 in 13 ml Dichlormethan wird mit 92  $\mu\text{l}$  (0.90 mmol) 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}=\text{CH})_2$  versetzt und in einer gekühlten Bestrahlungsapparatur 45 min mit einer fokussierten 450-W-Lampe (Oriel) bestrahlt. Die Lösung wird filtriert, das Solvens i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden i.Vak. eingeengt und das verbleibende Öl mit 10 ml Pentan zur Kristallisation gebracht. Orangefarbener, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 246 mg (88%), Schmp. 98°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\equiv\text{CH})$  3240,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2100,  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  1730,  $\nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}$  1650,  $\nu(\text{C=C})$  1595  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta = 7.56$  [m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ], 4.95 [t,  $J(\text{PH}) = 6.6$  Hz, 1H,  $=\text{CHR}$ ], 4.03, 3.42 [jeweils s, je 3H,  $\text{OCH}_3$ ], 3.42 [m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ], 3.38 [vt,  $N = 8.8$  Hz, 2H,  $\text{PCH}_2$ ], 3.23 [s, 1H,  $\text{C}=\text{CH}$ ], 3.00 [m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.21 [dvt,  $N = 12.9$ ,  $J(\text{HH}) = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.16 [dvt,  $N = 12.2$ ,  $J(\text{HH}) = 6.6$  Hz, 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50.3 MHz):  $\delta = 353.2$  [t,  $J(\text{PC}) = 15.9$  Hz,  $\text{Ru}=\text{C}$ ], 180.3, 171.7 [jeweils br,  $\text{CO}_2$ ], 134.8, 131.9, 129.6, 127.5 [jeweils s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ], 109.6 [t,  $J(\text{PC}) = 6.7$  Hz,  $=\text{CHR}$ ], 75.7 [s,  $\text{C}=\text{CH}$ ], 74.3 [s,  $\text{C}=\text{CH}$ ], 55.0, 53.2 [jeweils s,  $\text{OCH}_3$ ], 33.1 [d,  $J(\text{PC}) = 19.9$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ], 24.0 [dd,  $J(\text{PC}) = 20.9$ ,  $J(\text{PC}) = 6.8$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ], 23.1 [vt,  $N = 21.7$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], 22.6 [vt,  $N = 24.2$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], 19.6, 19.1, 18.4, 18.3 [jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , -75°C, 36.2 MHz):  $\delta = 35.3, 29.3$  [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 361$  Hz]. – Für Fluktuation (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $T_c = 2^\circ\text{C}$  (bei 36.2 MHz),  $\Delta G^\ddagger = 49.8$  kJ/mol. –  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (678.6): ber. C 49.56, H 6.54; gef. C 49.51, H 6.84.

25.  $[\text{RuCl}_2(=\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O})\{\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\{\kappa^2(\text{P}, \text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (30): Eine Lösung von 98 mg (0.18 mmol) 5 und 30  $\mu\text{l}$  (0.39 mmol) 3-Butin-1-ol in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  wird in einem NMR-Rohr, das in einer gekühlten Bestrahlungsapparatur montiert ist, 12 h mit einer fokussierten 450-W-Lampe (Oriel) bestrahlt. Nach Ende der Bestrahlung wird die Lösung mit 5 ml Hexan versetzt, was zur Bildung eines rosafarbenen Niederschlags von 5 führt. Dieser wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne gebracht, der Rückstand in 0.5 ml Ether gelöst und die Lösung tropfenweise mit 5 ml Hexan versetzt. Nach dem Abkühlen auf 0°C bilden sich zitronengelbe Kristalle, die abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet werden. Ausb. 92 mg (82%), Schmp. 83°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  17.15,  $\nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}$  1663  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 4.64$  [m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ], 3.74 [s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ], 3.33 [m, 2H,  $=\text{CCH}_2$ ], 3.19 [m, 4H,  $\text{PCH}_2$ ], 2.61 [m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.94 [m, 2H,  $=\text{CCH}_2\text{CH}_2$ ], 1.21, 1.13 [jeweils dvt,  $N = 13.8$ ,  $J(\text{HH}) = 7.0$  Hz, je 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 299.4$  [t,  $J(\text{PC}) = 11.8$  Hz,  $\text{Ru}=\text{C}$ ], 170.1 [br,  $\text{CO}_2$ ], 78.8 [s,  $\text{OCH}_2$ ], 65.6 [s,  $=\text{CCH}_2$ ], 55.2 [s,  $\text{OCH}_3$ ], 22.8 [m,  $\text{PCH}_2$  und  $\text{PCHCH}_3$ ], 22.6 [s,  $=\text{CCH}_2\text{CH}_2$ ], 18.2, 17.9 [jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -85°C, 36.2 MHz):  $\delta = 43.1$ ,

33.6 [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 300$  Hz]. – Für Fluktuation (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $T_c = 20^\circ\text{C}$  (bei 36.2 MHz),  $\Delta G^\ddagger = 53.6$  kJ/mol. –  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{Ru}$  (622.5): ber. C 42.45, H 7.12; gef. C 42.80, H 7.42.

26.  $[\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CHCPh}_2\text{OH})\{\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\{\kappa^2(\text{P}, \text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (31): Eine Lösung von 321 mg (0.58 mmol) 5 in 13 ml Dichlormethan wird mit 266 mg (1.28 mmol)  $\text{HC}=\text{CCPh}_2\text{OH}$  versetzt und 45 min in einem gekühlten Tauchsachreaktor mit einer 125-W-Lampe (Philips HPK) bestrahlt. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat i.Vak. eingeengt und der ölige Rückstand 5 min durch Röhren mit 2 ml Ether und danach durch portionsweise Zugabe von 15 ml Hexan zur Kristallisation gebracht. Roter, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 384 mg (87%), Schmp. 118°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{OH})$  3450,  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  1715,  $\nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}$  1655,  $\nu(\text{C=C})$  1590  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta = 7.70, 7.15$  [jeweils m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ], 4.83 [t,  $J(\text{PH}) = 3.5$  Hz, 1H,  $=\text{CHR}$ ], 4.29 [s, 1H, OH], 3.23 [m, 4H,  $\text{PCH}_2$ ], 3.22 [s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ], 2.79 [m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.28 [m, 24H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50.3 MHz):  $\delta = 348.4$  [t,  $J(\text{PC}) = 15.2$  Hz,  $\text{Ru}=\text{C}$ ], 173.9 [s,  $\text{CO}_2$ ], 128.2, 127.6, 126.6, 126.4 [jeweils s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ], 116.9 [t,  $J(\text{PC}) = 4.1$  Hz,  $=\text{CHR}$ ], 75.5 [t,  $J(\text{PC}) = 1.9$  Hz,  $\text{CPh}_2\text{OH}$ ], 52.9 [s,  $\text{OCH}_3$ ], 28.1 [m,  $\text{PCH}_2$ ], 23.6 [vt,  $N = 21.0$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], 18.5, 18.1 [jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -80°C, 36.2 MHz):  $\delta = 40.7, 29.2$  [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 367$  Hz]. – Für Fluktuation (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $T_c = 6^\circ\text{C}$  (bei 36.2 MHz),  $\Delta G^\ddagger = 50.4$  kJ/mol. –  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{Ru}$  (760.7): ber. C 52.11, H 6.63; gef. C 52.14, H 6.75.

27.  $[\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CHC}(\text{Ph})(o\text{-Tol})\text{OH})\{\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\{\kappa^2(\text{P}, \text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (32): Analog wie für 31 beschrieben, ausgehend von 240 mg (0.43 mmol) 5 und 213 mg (0.95 mmol)  $\text{HC}=\text{CCPh}(o\text{-Tol})\text{OH}$ . Roter, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 277 mg (83%), Schmp. 128°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{OH})$  3440,  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  1715,  $\nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}$  1640,  $\nu(\text{C=C})$  1585  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 8.30-7.23$  [m, 9H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_4$ ], 4.84 [t,  $J(\text{PH}) = 6.1$  Hz, 1H,  $=\text{CHR}$ ], 4.05 [s, 1H, OH], 3.95 [s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ], 3.45 [vt,  $N = 7.6$  Hz, 4H,  $\text{PCH}_2$ ], 2.92 [m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 2.15 [s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ], 1.49 [dvt,  $N = 14.2$ ,  $J(\text{HH}) = 7.1$  Hz, 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.46 [dvt,  $N = 15.4$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 349.3$  [t,  $J(\text{PC}) = 14.6$  Hz,  $\text{Ru}=\text{C}$ ], 173.4 [s,  $\text{CO}_2$ ], 135.0, 131.9, 130.2, 127.8, 127.5, 126.3, 126.2, 125.5, 125.4, 124.7 [jeweils s,  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_4$ ], 116.4 [t,  $J(\text{PC}) = 4.6$  Hz,  $=\text{CHR}$ ], 75.8 [s,  $\text{CPh}(o\text{-Tol})\text{OH}$ ], 53.3 [s,  $\text{OCH}_3$ ], 25.2 [vt,  $N = 21.4$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ], 24.6 [vt,  $N = 25.7$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ], 21.2 [s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ], 18.3, 18.1 [jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , -60°C, 81.0 MHz):  $\delta = 38.5, 28.3$  [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 357$  Hz]. – Für Fluktuation (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $T_c = 27^\circ\text{C}$  (bei 81.0 MHz),  $\Delta G^\ddagger = 54.3$  kJ/mol. –  $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{Ru}$  (775.7): ber. C 52.64, H 6.76; gef. C 52.25, H 6.62.

28.  $[\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)\{\kappa(\text{P})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\{\kappa^2(\text{P}, \text{O})-\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (33): Eine Lösung von 175 mg (0.23 mmol) 31 in 10 ml Toluol wird im geschlossenen Schlenkrohr unter Röhren 3 h auf 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand durch Röhren mit 10 ml Ether/Hexan (1:9) zur Kristallisation gebracht. Dunkelrote Kristalle. Ausb. 116 mg (68%), Schmp. 94°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C=C=C})$  1915,  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  1725,  $\nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}$  1650  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.53$  [m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ], 3.77 [s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ], 3.26 [vt,  $N = 7.0$  Hz, 4H,  $\text{PCH}_2$ ], 2.60 [m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.19, 1.16 [jeweils dvt,  $N = 11.2$ ,  $J(\text{HH}) = 7.1$  Hz, je 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50.3 MHz):  $\delta = 306.2$  [t,  $J(\text{PC}) = 16.5$  Hz,  $\text{Ru}=\text{C}$ ], 249.0 [t,  $J(\text{PC}) = 3.8$  Hz,  $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}$ ], 175.5 [s,

$\text{CO}_2$ ), 147.7 [t,  $J(\text{PC}) = 1.9 \text{ Hz}$ ,  $=\text{CPh}_2$ ], 144.0, 129.0, 128.5, 126.5 (jeweils s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 52.9 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 30.1 [vt,  $N = 20.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2$ ], 23.1 [vt,  $N = 21.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{PCHCH}_3$ ], 18.5, 18.1 (jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $-65^\circ\text{C}$ , 36.2 MHz):  $\delta = 38.1, 31.6$  [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 359 \text{ Hz}$ ]. – Für Fluktuation (in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ):  $T_c = 8^\circ\text{C}$  (bei 36.2 MHz),  $\Delta G^* = 50.9 \text{ kJ/mol}$ . –  $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (742.6): ber. C 53.37, H 6.52; gef. C 53.61, H 6.71.

29.  $[\text{RuCl}_2\{=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(o\text{-Tol})\}\{\kappa(\text{P})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\cdot\{\kappa^2(\text{P}, \text{O})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (34): Analog wie für 33 beschrieben, ausgehend von 123 mg (0.16 mmol) 32; Reaktionsdauer 90 min in 10 ml Toluol bei  $80^\circ\text{C}$ . Roter, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 77 mg (64%), Schmp.  $132^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$  1885,  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{frei}}$  1715,  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{koord}}$ . 1645  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 8.13\text{--}7.34$  (m, 9H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.04 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.46 [vt,  $N = 6.9 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{PCH}_2$ ], 2.81 (m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.36 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 1.40 [dvt,  $N = 15.9$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.38 [dvt,  $N = 14.4$ ,  $J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 311.0$  [t,  $J(\text{PC}) = 16.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{C}$ ], 242.2 [t,  $J(\text{PC}) = 4.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}$ ], 174.4 (s,  $\text{CO}_2$ ), 147.8 [t,  $J(\text{PC}) = 1.9 \text{ Hz}$ ,  $=\text{CPh}(o\text{-Tol})$ ], 145.6, 145.5, 133.9, 130.2, 129.2, 129.1, 128.1, 127.9, 126.2, 125.9 (jeweils s,  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 53.3 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 29.6 [vt,  $N = 20.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2$ ], 22.6 [vt,  $N = 21.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{PCHCH}_3$ ], 20.2 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 18.0, 17.6 (jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-60^\circ\text{C}$ , 81.0 MHz):  $\delta = 36.9, 29.3$  [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 360 \text{ Hz}$ ]. – Für Fluktuation (in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ):  $T_c = 32^\circ\text{C}$  (bei 81.0 MHz);  $\Delta G^* = 54.0 \text{ kJ/mol}$ . –  $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (756.7): ber. C 53.97, H 6.66; gef. C 53.96, H 6.87.

30. *Reaktion von 33 mit CO*: In einem NMR-Rohr wird in eine Lösung von 110 mg (0.15 mmol) 33 in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  1 min ein schwacher CO-Strom eingeleitet. Es tritt ein rascher Farbwechsel von Dunkelrot nach Lila ein. Da beim Entfernen der CO-Atmosphäre die Verbindung 5 sich zurückbildet, blieben die Versuche zur Isolierung von 35 erfolglos; die Charakterisierung erfolgte NMR-spektroskopisch. Daten für 35:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 8.11\text{--}7.05$  (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.81 [vt,  $N = 7.4 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{PCH}_2$ ], 3.25 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.01 (m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.55 [dvt,  $N = 16.1$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.42 [dvt,  $N = 14.0$ ,  $J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 306.2$  [t,  $J(\text{PC}) = 16.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{C}$ ], 249.1 [t,  $J(\text{PC}) = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}$ ], 206.8 [t,  $J(\text{PC}) = 13.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{RuCO}$ ], 170.5 [vt,  $N = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CO}_2$ ], 147.3 (s,  $=\text{CPh}_2$ ), 129.4, 129.0, 128.8, 126.5 (jeweils s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 65.8 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 23.2 (m,  $\text{PCH}_2$  und  $\text{PCHCH}_3$ ), 18.7, 18.1 (jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz):  $\delta = 45.7$  (s).

31.  $[\text{RuCl}_2\text{CNtBu}](=\text{C}=\text{CPh}_2)\{\kappa(\text{P})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}_2$ ] (36): Eine Lösung von 179 mg (0.24 mmol) 33 in 10 ml Dichlormethan wird mit 27  $\mu\text{l}$  (0.24 mmol)  $t\text{BuNC}$  versetzt, was zu einer spontanen Farbänderung von Dunkelrot nach Lila führt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand durch Röhren mit 10 ml Ether/Hexan-Gemisch (1:9) zur Kristallisation gebracht. Lila, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 149 mg (75%), Schmp.  $115^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{CN})$  2145,  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$  1970,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1725  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.66\text{--}7.07$  (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.56 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.25 [vt,  $N = 6.8 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{PCH}_2$ ], 2.49 (m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.60 [s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.32, 1.12 [jeweils dvt,  $N = 13.8$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$ , je 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 323.3$  [t,  $J(\text{PC}) = 16.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{C}$ ], 225.8 [t,  $J(\text{PC}) = 2.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}$ ], 171.4 [vt,  $N = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CO}_2$ ], 151.6 (m,  $\text{CNtBu}$ ), 146.7 (s,  $=\text{CPh}_2$ ), 130.1, 129.9, 128.5, 128.0 (jeweils s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 53.4 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 51.4

(s,  $\text{OCH}_3$ ), 30.2 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 25.6 [vt,  $N = 10.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2$ ], 23.6 [vt,  $N = 20.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{PCHCH}_3$ ], 17.6, 17.2 (jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81.0 MHz):  $\delta = 33.8$  (s). –  $\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (825.8): ber. C 55.27, H 6.96, N 1.70; gef. C 55.18, H 6.90, N 1.85.

32.  $[\text{RuCl}_2(\text{py})(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)\{\kappa(\text{P})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}_2]$  (37): Analog wie für 36 beschrieben, ausgehend von 148 mg (0.20 mmol) 33 und 256  $\mu\text{l}$  (3.20 mmol) Pyridin in 5 ml Dichlormethan; Reaktionszeit 4 h; Kristallisation des ölichen Rückstands mit 10 ml Ether/Pentan (2:5). Violetter, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 102 mg (62%), Schmp.  $67^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$  1908,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1720  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 9.31\text{--}7.02$  (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{NC}_5\text{H}_5$ ), 3.78 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.72 [vt,  $N = 6.9 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{PCH}_2$ ], 2.38 (m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.19 (m, 24H,  $\text{PCHCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 304.5$  [t,  $J(\text{PC}) = 15.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{C}$ ], 247.9 [t,  $J(\text{PC}) = 3.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}$ ], 171.2 [vt,  $N = 10.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CO}_2$ ], 156.9, 128.9, 128.5 (jeweils s,  $\text{NC}_5\text{H}_5$ ), 147.0 (s,  $=\text{CPh}_2$ ), 146.5, 128.8, 128.4, 124.2 (jeweils s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 51.2 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 24.3 [vt,  $N = 20.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{PCHCH}_3$ ], 23.3 [vt,  $N = 17.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2$ ], 17.4, 16.8 (jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81.0 MHz):  $\delta = 22.2$  (s). –  $\text{C}_{38}\text{H}_{53}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (821.7): ber. C 55.54, H 6.50, N 1.70; gef. C 55.93, H 6.50, N 2.23.

33.  $[\text{RuCl}_2(=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CPh}_2)\{\kappa(\text{P})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}\cdot\{\kappa^2(\text{P}, \text{O})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}\}]$  (38): In eine Lösung von 201 mg (0.26 mmol) 33 in 10 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. so lange (ca. 2 min) HCl-Gas eingeleitet, bis keine weitere Farbänderung von Rot nach Gelb zu beobachten ist. Nach 30 min Rühren wird das Solvens i.Vak. entfernt, der ölige Rückstand in 0.5 ml Ether gelöst und durch Zugabe von 10 ml Pentan ein gelber, mikrokristalliner Feststoff gefällt. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 134 mg (66%), Schmp.  $89^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{frei}}$  1712,  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{koord}}$ . 1620  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 7.50$  (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.34 [t,  $J(\text{PH}) = 1.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}=\text{CPh}_2$ ], 4.14 [vt,  $N = 9.4 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{PCH}_2$ ], 3.20 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.91 (m, 4H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.53 [dvt,  $N = 15.4$ ,  $J(\text{HH}) = 7.6 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.36 [dvt,  $N = 14.1$ ,  $J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 294.3$  [t,  $J(\text{PC}) = 13.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{C}$ ], 170.3 [vt,  $N = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CO}_2$ ], 166.2 [t,  $J(\text{PC}) = 3.7 \text{ Hz}$ ,  $=\text{CPh}_2$ ], 137.8, 137.2, 132.8, 132.3, 131.6, 130.7, 129.7, 129.2 (jeweils s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.9 (s,  $\text{CH}=\text{CPh}_2$ ), 51.4 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 25.8 [vt,  $N = 21.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{PCHCH}_3$ ], 24.6 [vt,  $N = 16.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2$ ], 18.5, 18.2 (jeweils s,  $\text{PCHCH}_3$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-90^\circ\text{C}$ , 162.0 MHz):  $\delta = 32.1, 28.1$  [jeweils d, AB-Spinsystem,  $J(\text{PP}) = 329 \text{ Hz}$ ]. – Für Fluktuation (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $T_c = -60^\circ\text{C}$  (bei 162.0 MHz),  $\Delta G^* = 37.2 \text{ kJ/mol}$ . –  $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (779.1): ber. C 50.87, H 6.34, Cl 13.65; gef. C 50.70, H 6.30, Cl 13.28.

34.  $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{H})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{Me}\text{Br}$  (39): Eine Lösung von 2.76 ml (30.0 mmol)  $\alpha$ -Bromacetion in 50 ml Ether wird tropfenweise mit 5.0 ml (30.0 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{PH}$  versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Es scheidet sich ein farbloser Feststoff ab, der abfiltriert, 4 mal mit je 5 ml Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet wird. Ausb. 6.50 g (85%), Schmp.  $95^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{BrOP}$  (255.1): ber. C 42.37, H 7.70; gef. C 41.96, H 7.91.

35.  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{Me}$  (40): Eine Lösung von 6.5 g (25.5 mmol) 39 in 60 ml Wasser ( $\text{N}_2$ -gesättigt) wird mit 3.27 g (25.1 mmol)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird 3 mal mit je 30 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten Extrakte werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (wasserfrei) getrocknet. Danach wird das Solvens bei Normaldruck abdestilliert und der verbleibende Rest bei 0.05 Torr fraktioniert destilliert. Man erhält eine farblose, sehr oxidationsempfindliche Flüssigkeit, Ausb. 1.31 g (30%), Sdp.  $44^\circ\text{C}$  (0.05 Torr), Dichte

0.994 g cm<sup>-3</sup> (25°C). – IR (Hexan):  $\nu(\text{C=O})$  1710 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 2.28 [dq,  $J(\text{PH})$  = 2.7,  $J(\text{HH})$  = 0.7 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>], 1.99 (dt,  $J(\text{PH})$  = 1.7,  $J(\text{HH})$  = 0.7 Hz, 3H, C(=O)CH<sub>3</sub>], 1.53 [sept,  $J(\text{HH})$  = 7.1, 2H, PCHCH<sub>3</sub>], 0.90 [dd,  $J(\text{PH})$  = 14.6,  $J(\text{HH})$  = 7.1 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>], 0.87 [dd,  $J(\text{PH})$  = 11.2,  $J(\text{HH})$  = 6.9 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 205.7 [d,  $J(\text{PC})$  = 11.3 Hz, C=O], 39.5 [d,  $J(\text{PC})$  = 30.5 Hz, PCH<sub>2</sub>], 29.7 [d,  $J(\text{PC})$  = 4.3 Hz, C(=O)CH<sub>3</sub>], 24.1 [d,  $J(\text{PC})$  = 15.2 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 19.8 [d,  $J(\text{PC})$  = 17.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 18.9 [d,  $J(\text{PC})$  = 9.4 Hz, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 36.2 MHz):  $\delta$  = 5.2 (s). – C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>OP (174.2): ber. C 62.05, H 10.99; gef. C 61.93, H 11.21.

36.  $[\text{RuCl}_2\{\kappa^2(\text{P},\text{O})\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3\}_2]$  (**41**): Eine Lösung von 1.16 g (1.21 mmol) **1** in 10 ml Dichlormethan wird mit 0.49 ml (2.76 mmol) **40** versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Es tritt eine rasche Farbänderung von Dunkelbraun nach Rot ein. Das Solvens wird i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand durch Röhren mit 8 ml Ether zur Kristallisierung gebracht. Orange-farbene Kristalle. Ausb. 554 mg (88%), Schmp. 106°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})$  1630 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.08 [vt,  $N$  = 10.1 Hz, 4H, PCH<sub>2</sub>], 2.38 (m, 4H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.88 [s, 6H, C(=O)CH<sub>3</sub>], 1.23, 1.14 [jeweils dvt,  $N$  = 13.8,  $J(\text{HH})$  = 7.2 Hz, je 12H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50.3 MHz):  $\delta$  = 217.9 (s, C=O), 47.2 [vt,  $N$  = 21.0 Hz, PCH<sub>2</sub>], 29.3 [vt,  $N$  = 7.5 Hz, C(=O)CH<sub>3</sub>], 26.9 [vt,  $N$  = 21.5 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 19.5, 19.4 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 36.2 MHz):  $\delta$  = 81.0 (s). – C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru (520.4): ber. C 41.54, H 7.36; gef. C 41.58, H 7.38.

37.  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})\{\kappa(\text{P})\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3\}\{\kappa^2(\text{P},\text{O})\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3\}]$  (**42**): In eine Lösung von 163 mg (0.31 mmol) **41** in 5 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. 5 min ein schwacher CO-Strom eingeleitet. Nach 30 min Röhren wird die Lösung i.Vak. auf ca. 0.5 ml eingeengt und das Konzentrat an Silicagel (Akt.-Stufe I, Säulenhöhe 5 cm) mit Ether/Aceton (3:1) chromatographiert. Man eluiert eine gelbe Fraktion, die i.Vak. zur Trockne gebracht wird. Nach längerem Röhren des verbleibenden Öls mit 5 ml Hexan erhält man einen zitronengelben, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 119 mg (70%), Schmp. 175°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{RuCO})$  1940,  $\nu(\text{C=O})_{\text{frei}}$  1710,  $\nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}$  1655 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, -40°C, 400 MHz):  $\delta$  = 3.41 [d,  $J(\text{PH})$  = 8.0 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>], 3.31 [d,  $J(\text{PH})$  = 9.1 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>], 2.82, 2.73 (jeweils m, je 2H, PCHCH<sub>3</sub>), 2.57, 2.36 (jeweils s, je 3H, C(=O)CH<sub>3</sub>), 1.33 [dvt,  $N$  = 13.1,  $J(\text{HH})$  = 7.6 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.32 [dvt,  $N$  = 12.6,  $J(\text{HH})$  = 7.1 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.29 [dvt,  $N$  = 14.2,  $J(\text{HH})$  = 7.3 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.25 [dvt,  $N$  = 13.5,  $J(\text{HH})$  = 6.3 Hz, 6H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, -40°C, 100.6 MHz):  $\delta$  = 221.6 [dd,  $^2J(\text{PC})$  = 7.6,  $^3J(\text{PC})$  = 5.4 Hz, C=O], 207.3 [d,  $J(\text{PC})$  = 9.3 Hz, C=O], 205.6 [dd,  $J(\text{PC})$  =  $J(\text{P}'\text{C})$  = 12.8 Hz, RuCO], 42.8 [d,  $J(\text{PC})$  = 18.9 Hz, PCH<sub>2</sub>], 33.8 [s, C(=O)CH<sub>3</sub>], 31.8 [d,  $J(\text{PC})$  = 9.5 Hz, PCH<sub>2</sub>], 31.1 [d,  $J(\text{PC})$  = 3.3 Hz, C(=O)CH<sub>3</sub>], 23.4 [d,  $J(\text{PC})$  = 20.5 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 22.5 [d,  $J(\text{PC})$  = 19.9 Hz, PCHCH<sub>3</sub>], 19.8, 19.7, 18.7, 17.5 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, -40°C, 162.0 MHz):  $\delta$  = 62.3, 39.5 (jeweils d, AB-Spin-system,  $J(\text{PP})$  = 322 Hz). – Für Fluktuation (in CDCl<sub>3</sub>):  $T_c$  = 100°C (bei 36.2 MHz),  $\Delta G^\ddagger$  = 67.6 kJ/mol. – C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru (548.5): ber. C 41.60, H 6.98; gef. C 41.56, H 7.19.

38. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **33**<sup>[32]</sup>: Kristalle aus 2-Propanol; Kristallgröße 0.1 × 0.15 × 0.15 mm; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14); Bestimmung der Zellkonstanten mit 23 Reflexen ( $10^\circ < \Theta < 13^\circ$ );  $a$  = 9.952(2),  $b$  = 10.953(2),  $c$  = 35.78(2) Å,  $\beta$  = 97.57(1)°,  $Z$  = 4,  $V$  = 3867(2) Å<sup>3</sup>;  $d_{\text{ber}}$  = 1.28 g cm<sup>-3</sup>; Mo-K $\alpha$  ( $\lambda$  = 0.70930 Å); Graphitmonochromator, Zirkon-

Filter (Faktor 16.4), Enraf-Nonius CAD 4 Diffraktometer,  $T$  = 293 K,  $\omega/\Theta$ -scan, max.  $2\Theta$  = 48°; in  $h$  0–8,  $k$  0–12,  $l$  -40–40; gemessene Reflexe: 6090; unabhängige Reflexe: 5270, davon beobachtet: 2971 [ $F_o > 3\sigma(F_o)$ ]; Lp- und empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan-Verfahren, min. Transmission 91.3%, max. Transmission 99.9%); Lösung der Struktur durch direkte Methoden (SHELXS-86), anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate; isotrope Verfeinerung der Atome der nicht-koordinierten Estergruppe, da diese 1:1 fehlgeordnet; Position der Wasserstoffatome berechnet (ohne fehlgeordnete Estergruppe, Abstand C–H = 0.95 Å) und zur Strukturfaktorenbestimmung in die letzte Verfeinerung miteinbezogen; ein Solvensmolekül (2-Propanol) liegt mehrfach fehlgeordnet in der Nähe der Position (0.5, 0.5, 0.5) vor und konnte nicht verfeinert werden; die 4 höchsten Peaks der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese (1.51–1.06 eÅ<sup>-3</sup>) liegen im Bereich dieses Moleküls;  $R$  = 0.060,  $R_w$  = 0.087; Reflex/Parameter-Verhältnis 7.92; Restelektrodendichte +1.51/-0.41 eÅ<sup>-3</sup>.

\* Herrn Professor Hubert Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] XXXIV. Mitteilung: T. Braun, P. Steinert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] Übersicht: H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435–444.
- [3] [3a] J. Haas, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1990**. – [3b] P. Binger, J. Haas, G. Glaser, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1927–1929.
- [4] D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700–702.
- [5] [5a] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834. – [5b] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 428–429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 414–416. – [5c] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 327–356.
- [6] H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395–407.
- [7] M. A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 221–231.
- [8] Übersicht: A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110.
- [9] H. Werner, A. Stark, M. Schulz, J. Wolf, *Organometallics* **1992**, *11*, 1126–1130.
- [10] [10a] P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2043–2047. – [10b] P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5115–5125.
- [11] E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hilber, U. Englert, P. Wegner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1621–1628.
- [12] [12a] G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 182–183. – [12b] W. A. Schenk, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 101–112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 98–109.
- [13] [13a] L. Luiz-Ramirez, T. A. Stephenson, E. G. Swithes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1770–1782. – [13b] R. K. Poddar, U. Agarwala, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 567–575.
- [14] H. Werner, T. Rappert, M. Baum, A. Stark, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 319–323.
- [15] H. Werner, M. A. Esteruelas, H. Otto, *Organometallics* **1986**, *5*, 2295–2299.
- [16] W. Wolfsberger, W. Burkart, S. Bauer, A. Hampf, J. Wolf, H. Werner, *Z. Naturforsch., Teil B* **1994**, *49*, im Druck.
- [17] [17a] P. H. Dixneuf, H. Le Bozec, K. Ouzzine, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, C25–C27. – [17b] J. R. Lomprey, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5518–5523.
- [18] J. L. Templeton, P. B. Winston, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7713–7721.
- [19] E. Lindner, A. Möckel, H. A. Mayer, H. Kühbauch, R. Fawzi, M. Steinmann, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1266–1271.
- [20] H. Werner, T. Rappert, J. Wolf, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 377–384.
- [21] [21a] M. H. Chisholm, H. C. Clark, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 202–209. – [21b] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Com-*

- plexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983. — [21c] K. H. Dötz, W. Sturm, H. G. Alt, *Organometallics* 1987, 6, 1424–1427. — [21d] J. M. O'Connor, L. Pu, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7578–7579. — [21e] H. Werner, W. Knaup, M. Schulz, *Chem. Ber.* 1991, 124, 1121–1125.
- [22] J. P. Selegue, *Organometallics* 1982, 1, 217–218.
- [23] H. Werner, T. Rappert, R. Wiedemann, J. Wolf, N. Mahr, *Organometallics* 1994, 13, 2721–2727.
- [24] N. Pirio, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* 1993, 462, C18–C20.
- [25] [25a] H. Le Bozec, K. Ouzzine, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 219–221. — [25b] D. Devanne, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 641–643. — [25c] R. Dussel, D. Pilette, P. H. Dixneuf, W. P. Fehlhammer, *Organometallics* 1991, 10, 3287–3291. — [25d] D. Pilette, K. Ouzzine, H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *Organometallics* 1992, 11, 809–817.
- [26] N. Pirio, D. Touchard, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 980–982.
- [27] N. Pirio, D. Touchard, P. H. Dixneuf, M. Fettouhi, L. Ouahab, *Angew. Chem.* 1992, 104, 664–666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 651–653.
- [28] [28a] H. D. Empsall, E. M. Hyde, D. Pawson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 1292–1298. — [28b] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1980, 299–301.
- [29] H. Friebolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH-Verlag, Weinheim 1988.
- [30] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966, 28, 945–956.
- [31] K. Timmer, D. H. M. W. Thewissen, J. W. Marsman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1988, 107, 248–255.
- [32] Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58428, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[308/94]