

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6711

Synthese, Eigenschaften und Reaktivitäten von
Cp*Ruthenacyclopentatrienen

Christine Ernst

Institut für Technische Chemie

Von der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2002

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Christine Ernst
aus Lüneburg
Tag der mündlichen Prüfung: 22.03.02

“Synthese, Eigenschaften und Reaktivitäten
von Cp*Ruthenacyclopentatrienen“

Gutachter: Prof. Dr. Eckhard Dinjus
Prof. Dr. Walter Siebert

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Synthese von 2,5-di-substituierten ChloroCp*Ruthenacyclopentatrienen **10**, ihre strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften vorgestellt sowie ihre mögliche Eignung als Monomerbausteine für elektrisch leitende Polymere näher beleuchtet. Die Ergebnisse aus den synthetischen Arbeiten unterstützen ihre Rolle als wichtige Zwischenstufen. Ausserdem werden die Resultate der Reaktivitätsuntersuchungen der Ruthenacyclopentatriene **10** gegenüber Phosphornukleophilen diskutiert.

Bei der Umsetzung von Cp*Ru(COD)Cl **3** in THF oder CH₂Cl₂ mit Acetylenen entstehen in Abhängigkeit von den Substituenten am Acetylen, der Reaktionszeit und -temperatur unterschiedliche Produkte.

Bei kurzer Reaktionszeit und tiefer Temperatur werden bei der Reaktion von Cp*Ru(COD)Cl **3** mit arylsubstituierten Acetylenen 2,5-di-Aryl-Cp*Ruthenacyclo1,3,5-triene (Aryl= -Phenyl **10a**, -p-Bromphenyl **10b**, -p-Methoxyphenyl **10c**, -p-Benzoylamidophenyl **10d**) gebildet.

Alle Ruthenacyclopentatriene zeigen charakteristische Tieffeldverschiebungen für die Carben-Kohlenstoffatome in ihren ¹³C{¹H}-NMR-Spektren.

Es konnte gezeigt werden, dass bei verlängerten Reaktionszeiten und Temperaturerhöhung durch die Reaktion eines intermediär gebildeten Cp*Ruthenacyclopentatriens mit einem weiteren Acetylen ein kationischer Sandwich-Komplex des Typs [Cp*Ru(Benzol)]⁺ **11** entsteht, der eine weitere Zwischenstufe bei der Cyclotrimerisierung der Acetylene darstellt.

Beim Einsatz von Acetylenen mit Elektronendonorsubstituenten waren die Cp*Ruthenacyclopentatriene nicht isolierbar. Statt dessen werden im Falle von Propargylalkohol und Propargyl-THP-Ether als Folgeprodukte die entsprechenden trisubstituierten Benzole **8a**, **b**, **c** erhalten.

Mit 1-Hexin als Substrat werden ebenfalls tri-substituierte Benzole erhalten, ausserdem auch eine metallorganische zweikernige Spezies **7**.

Die Verwendung von Trimethylsilylacetylen bei der Umsetzung mit Cp*Ru(COD)Cl hingegen führte zu einem Cp*Ru(η⁴-cyclobutadien-1,2-bis-Trimethylsilan)chlorid **9** als Reaktionsprodukt.

Mit den Verbindungen **7**, **10**, und **11** gelang die Isolierung wichtiger Zwischenprodukte bei der Cyclotrimerisierung von Acetylenen zu 1,2,4-bzw. 1,3,5-substituierten Benzolderivaten.

Durch Reaktion der Ruthenacyclopentatriene mit Elektronendonoriganden sollte eine Umwandlung in Ruthenacyclopentadiene erfolgen, wodurch die elektronischen Eigenschaften der Metallzentren des Polymers unter Erhalt des Bindungsgerüsts gezielt geändert würden.

Werden die Cp*Ruthenacyclopentatriene mit Phosphinen oder Phosphiten umgesetzt, ist der einleitende Schritt der nukleophile Angriff des Phosphors am Rutheniumzentrum. Es zeigt sich, dass die Reaktion substratspezifisch ist, und je nach eingesetztem Phosphor-Nukleophil anschließend einen anderen Verlauf nimmt. Mit PMe_3 und P(OMe)_3 lagert das Nukleophil an einen Carben-Kohlenstoff um und die Dicarbenkoordination wandelt sich einseitig in eine π -Koordination um, die sich in der Struktur der Cp*Ruthenium-Allylcarbenkomplexe **14** und **15** niederschlägt.

Mit PMe_3 als Nukleophil bleibt die Reaktion auf dieser Stufe in Form eines kationischen Cp*Ruthenium-Allylcarbenkomplexes **14** stehen.

Im Falle des P(OMe)_3 schließt sich an den nukleophilen Angriff des Phosphits eine Michaelis-Arbuzov-ähnliche Reaktionsfolge an, die unter Abspaltung eines Moleküls Chlormethan zu einem neutralen Cp*Ruthenium-Allylcarbenkomplex **15** führt.

Für P(OMe)_3 wird ausserdem festgestellt, dass parallel zu der Allylcarbenreaktion eine zweite Reaktion stattfindet: Der gleichzeitige Angriff an beiden Carben-Kohlenstoffatomen führt unter nachfolgender CH-Aktivierung einer Methylgruppe des Cp* und Eliminierung von Chlormethan und Methanol zur Ausbildung der Fulven-Phosphol-Sandwichkomplexe **16**.

Die Reaktion von PPh_3 mit **10c** wiederum verläuft in eine völlig neue Richtung, da sich hier die ortho-Positionen der Phenylringe ebenfalls als reaktive Zentren anbieten und in den Reaktionsverlauf involviert werden. In einer konzertierten intramolekularen Reaktionsabfolge werden zwei chirale Zentren in das in einem Schritt gebildete Benzoylphosphepin-Derivat **17** eingeführt.

Es wird gezeigt, dass das Cp*Ruthenacyclopentatrien-Fragment in ein Polymer eingebunden werden kann. Die bis dato vorliegenden analytischen Daten des Polymers bestätigen dessen Aufbau. Die Möglichkeit, das Cp*Ruthenacyclopentatrien-Fragment in polymerer Form darzustellen, wird über unterschiedliche Reaktionspfade untersucht::

Versuche, über eine Polykondensation oder durch Sonogashira-Kupplung geeigneter monomerer Cp*Ruthenacyclopentatriene zum Ziel zu gelangen, schlugen fehl.

Lediglich die direkte Polymerisation durch Einsatz eines 1,4-Bisacetylenbenzols als Acetylenbaustein erwies sich als erfolgreich. Aufgrund seiner Unlöslichkeit entzog sich das so entstehende Polymer jedoch weitgehend spektroskopischen Untersuchungen oder analytischen Charakterisierung.

Die Untersuchungen zu den elektrochemischen Eigenschaften der Cp*Ruthenacyclopentatriene mittels Cyclovoltametrie demonstrieren, dass sich die Komplexe reversibel reduzieren lassen. Dabei ist die Lage des Reduktionspotentials in starkem Maße von den p-Substituenten am Phenylring abhängig. Eine irreversible Oxidation der Komplexe trat lösungsmittelabhängig auf.

UV-VIS-Spektroskopie der Cp*Ruthenacyclopentatriene sowie deren Folgeprodukte aus der Umsetzung mit Phosphinen und Phosphiten zeigt für Cp*Rutheniumcarbenkomplexe charakteristische Absorptionsbanden, deren Lage ebenfalls vom p-Substituenten am Phenylring abhängig ist. Das UV-VIS-Spektrum des polymeren Ruthenacyclopentatriens verdeutlicht die Ähnlichkeit in der Elektronenstruktur mit den monomeren Verbindungen **10**. Aufgrund des ausgedehnten π -Systems im Polymeren sind die Absorptionsbanden relativ zu den Monomeren bathochrom verschoben.

Monomere Ruthenacyclopentatriene werden gezielt synthetisiert und untersucht, auch in Hinblick auf ihre Reaktivität bezüglich Nukleophilen. Der Aufbau von polymeren Strukturen mit dem Metall in der Hauptkette des Polymeren gelingt und das Polymer wird durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten mit denen der Monomere charakterisiert.

Die Synthese der Polymere bedarf einer weiteren Optimierung, um diese einer vollständigen spektroskopischen Charakterisierung zugänglich zu machen. Die Untersuchung ihrer elektrochemischen Eigenschaften im Hinblick auf elektrische Leitfähigkeit bildet die Basis, um die Eignung dieser Polymere als Materialien für leitfähige Werkstoffe abzuschätzen.

Synthesis, properties and reactivities of Cp*Ruthenacyclopentatrienes

Abstract

In this work the synthesis of 2,5 di-substituted ChloroCp*ruthenacyclopentatrienes **10**, their structural and spectroscopic properties are presented and their possible suitability for electrical conducting polymers is examined. The results of the synthetic work supports their role as important intermediates. Furthermore the results of the reactivity studies of the ruthenacyclopentatrienes **10** are discussed.

Reacting Cp*Ru(COD)Cl **3** in THF or CH₂Cl₂ with acetylenes gives different products depending on the substituents at the acetylene, the reaction time and reaction temperature.

At short reaction time and low temperature the reaction of Cp*Ru(COD)Cl **3** with arene substituted acetylenes results in 2,5 di-arene-Cp*Ruthenacyclopentatrienes **10**.

All ruthenacyclopentatrienes show for their carben C-atoms characteristic shifts to lower field in their ¹³C{¹H}-NMR spectra.

At longer reaction time and higher temperature the reaction of an intermediate Cp*ruthenacyclopentatriene with an additional acetylene results in a cationic sandwich complex [Cp*Ru(benzene)]⁺ **11**.

Acetylenes with electron donating substituents like propargylic alcohol and propargylic ether give the cyclotrimerisation products **8** as the organic products instead of isolable Cp*ruthenacyclopentatrienes.

1-Hexine as substrate results in trisubstituted benzenes **8** and an unsymmetrically substituted ruthenacyclopentadiene **7** as products.

The use of trimethylsilyl acetylene as substrate results in Cp*-Ru (η⁴-cyclobutadiene-1,2-bis trimethylsilane)chloride **9** as product.

With the compounds **7**, **10**, **11** the isolation of important intermediates in the cyclotrimerisation of acetylenes succeeded.

By reacting the ruthenacyclopentatrienes with electron donating ligands a transformation to ruthenacyclopentadienes should be obtained, so the electronic properties of the metal centres could be changed and the bond framework maintained.

In the reaction of the ruthenacyclopentatrienes with phosphines and phosphites the initiatory step is the nucleophilic attack of the phosphorus at the ruthenium centre. The progress of the reaction depends on the substrate used. With PMe_3 and P(OMe)_3 a rearrangement to cationic allyl carbenes **14** and neutral allyl carbenes **15** respectively occurs. With P(OMe)_3 in a parallel reaction fulvene phosphole sandwich complexes **16** as second products are obtained. The reaction of PPh_3 with **10c** runs in a different direction, by double orthometallation of the phenyl rings of the PPh_3 the bezoyl phosphepin derivative **17** is obtained.

It was shown that it is possible to embed the ruthenacyclopentatriene fragment into a polymer. The analytical data confirm its structure.

The studies on the electrochemical properties of the ruthenacyclopentatriene by cyclic voltammetry demonstrate the reversible reduction of the complexes. The position of the reduction potential depends strongly on the *p*-substituents on the phenyl ring. An irreversible oxidation of the complexes occurs depending on the solvent.

UV-VIS spectroscopy of the Cp^* ruthenacyclopentatrienes and their reaction products with phosphines and phosphites show characteristic absorption bands for the ruthenacyclopentatrienes, their position depends on the *p*-substituent on the phenyl ring. The UV-VIS spectrum of the polymeric ruthenacyclopentatriene clarifies the similarity of the electronic structure with the monomeric compounds **10**. Due to the extended π -system in the polymer the absorption bands are shifted to longer wavelength in comparison to the monomer.

Monomeric ruthenacyclopentatrienes are synthesised and investigated including their reactivity against nucleophiles. The construction of polymeric structures with the metal centre σ -bonded in the polymeric backbone succeeds and the polymer is characterised by comparing its spectral data with those of the monomeric compounds. The synthesis of the polymer needs further optimisation to access the complete structural characterisation. The studies of their electrochemical properties with regard to their electrical conductivity build the stock for evaluating their suitability as materials for conducting materials.

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungsverzeichnis	3
2	Einleitung und Zielstellung	4
3	Allgemeiner Teil	13
3.1	Synthese der N-(p-Phenylacetylen)amide	15
3.1.1	N-(p-Phenylacetylen)butyramid 2a	16
3.1.2	N-(p-Phenylacetylen)benzoylamid 2b	17
3.1.3	N-(p-Phenylacetylen)trimethylsilan 2c	18
3.1.4	N,N'-di(p-phenylacetylen)Oxalyldiamid 2d	19
3.2	Umsetzungen der Acetylene mit Cp*Ru(COD)Cl 3	20
3.2.1	Umsetzungen disubstituierter Acetylene mit Cp*Ru(COD)Cl 3	20
3.2.1.1	Umsetzung von 2,6- Oktadiin mit Cp*Ru(COD)Cl 3	21
3.3	Umsetzungen monosubstituierter aliphatischer Acetylene mit Cp*Ru(COD)Cl 3	23
3.3.1	Umsetzung von 1-Hexin mit Cp*Ru(COD)Cl 3	23
3.3.2	Umsetzung von Propargylalkohol mit Cp*Ru(COD)Cl 3	25
3.3.3	Umsetzung von Propargyl-(2-tetrahydropyranyl)ether mit Cp*Ru(COD)Cl 3	26
3.3.4	Umsetzung von Trimethylsilylacetylen mit Cp*Ru(COD)Cl 3	27
3.4	Synthese der Ruthenacyclopentatriene mit Cp*Ru(COD)Cl 3	29
3.4.1	Umsetzung von Cp*Ru(COD)Cl 3 mit Phenylacetylen	29
3.4.2	Umsetzung von p-Bromphenylacetylen 12 mit Cp*Ru(COD)Cl 3	34
3.4.3	Umsetzung von p-Methoxyphenylacetylen mit Cp*Ru(COD)Cl 3	40
3.4.4	Umsetzung von p-Aminophenylacetylen 1 und N-(p-Phenylacetylen)butyramid 2a mit Cp*Ru(COD)Cl 3	44
3.4.5	Umsetzung von p-Benzoylamidophenylacetylen 2b mit Cp*Ru(COD)Cl 3	46
3.5	Diskussion der Ruthenacyclopentatriene 10	51
3.6	Polymerreaktionen von α,ω -Bisacetylenen und des Ruthenacyclopentatriens 10b mit Cp*Ru(COD)Cl	56

3.6.1 Umsetzung von 1,4-Bisacetylenbenzol 13a mit Cp*Ru(COD)Cl 3	60
3.7 Reaktionen der Cp*Ruthenacyclopentatriene 10a-c mit Phosphinen	65
3.7.1 Bildung der Allylcarbenkomplexe 14	67
3.7.2 Reaktionen der Ruthenacyclopentatriene 10a-c mit P(OMe) ₃	70
3.7.3 Reaktion des Ruthenacyclopentatriens 10c mit PPh ₃	81
3.8 Diskussion der Reaktionen der Ruthenacyclopentatriene 10 mit Phosphornukleophilen	87
3.9 Synthese und Reaktionen von (CpMe ₄)Ru(COD)Cl 3a	95
3.9.1 Umsetzungen des (CpMe ₄)Ru(COD)Cl 3a mit Phenylacetylen und p-Methoxyphenylacetylen	98
3.10 Weitere Umsetzungen der Ruthenacyclopentatriene 10	101
3.10.1 Reaktion des Ruthenacyclopentatriens 10a mit 1,2-Diphenylacetylen	101
3.11 Umsetzung des Ruthenacyclopentatriens 10a mit Ethinyl-MgBr	103
3.12 Untersuchung der elektrochemischen und optischen Eigenschaften der Ruthenacyclopentatriene 10 durch Cyclovoltametrie und UV-VIS- Spektroskopie	107
3.12.1 CV-Messungen	108
3.12.2 UV-Messungen	110
4 Zusammenfassung	119
5 Experimenteller Teil	124
6 Anhang Röntgenstrukturtabellen	143
7 Danksagung	155

1 Abkürzungsverzeichnis

THF	Tetrahydrofuran
NEt ₃	Triethylamin
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CHCl ₃	Chloroform
IR	Infrarot
NMR	Nuclear-Magnetic-Resonance
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
ESI-MS	Elektronensprayionisation-Massenspektrometrie
RT	Raumtemperatur
TMS	Trimethylsilyl
Cp*Ru(COD)Cl	Chloro(1,5-cyclooctadien) (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)Ruthenium
LM	Lösungsmittel
Cp*Ru(tmeda)Cl	Chloro(N,N'-tetramethylethylendiamin) (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)Ruthenium
THP	Tetrahydropyran
PMe ₃	Trimethylphosphin
P(OMe) ₃	Trimethylphosphit
PPh ₃	Triphenylphosphin
UV-VIS	Ultraviolett-Visuell
CV	Cyclovoltametrie
RF	Rückfluss
XPS	x-ray photo electron spectroscopy

2 Einleitung und Zielstellung

Die Pionierarbeiten von Reppe [1] und Hubel [2] bildeten den Ausgangspunkt für ein steigendes Interesse für Anwendungen von Acetylenen in der Synthese. Als Folge wurden die Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen mit Acetylenen sehr gut untersucht und stellen sich heute als sehr vielgestaltig dar [3]. Dies erklärt sich u.a. aus den unterschiedlichen Möglichkeiten, mit denen ein Acetylen mit Übergangsmetallen in Wechselwirkung treten kann. Im Falle der π -Koordination von Acetylenen in einkernigen Übergangsmetallkomplexen beobachtet man als Folge der Koordination eine Störung der Linearität des Acetylens und eine Vergrößerung des Bindungsabstandes der koordinierten C-Atome.

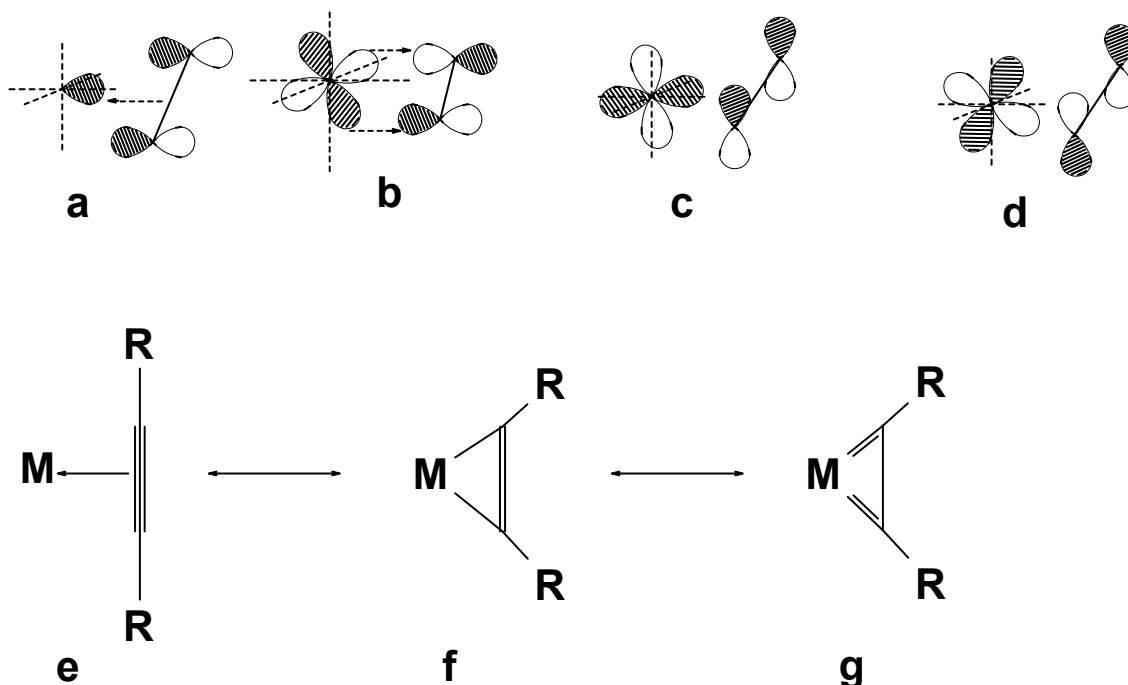


Abbildung 1: Verschiedene Bindungsmodi für Acetylen-Übergangsmetallkomplexe [4].

Diese Effekte lassen mittels des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells [4] erklären, nach dem es zwei primäre Metall-Acetylen-Bindungsmodi gibt (Abbildung 1). Einerseits tritt ein gefülltes π -Orbital des Acetylens mit einem passenden Akzeptor-Orbital des Metalls in Wechselwirkung und überträgt Elektronendichte auf das Metall (Abbildung 1 a). Andererseits wird aus gefüllten Metall-d-Orbitalen Elektronendichte auf leere π^* -Orbitale des Acetylens transferiert (Abbildung 1 b).

Die relative Gewichtung der beiden synergistischen Vorgänge ist abhängig von der energetischen Übereinstimmung und Überlappung der beteiligten Orbitale, welche wiederum abhängig sind vom Metall, seiner Oxidationsstufe und seinen zusätzlichen Liganden sowie vom elektronischen Charakter (elektronenziehend oder -schiebend) der Acetylen-substituenten. Der Gesamteffekt dieser Wechselwirkungen schlägt sich in einer Verminderung der C-C-Bindungsordnung und gleichzeitigen Erhöhung der M-C-Bindungsordnung nieder. So kann es zur Ausbildung eines Metallacyclopropens kommen (Abbildung 1 f). Bei elektronenarmen Metallen kann durch sekundäre Wechselwirkungen die Metall-Acetylen-Bindung weiter verstärkt werden, so dass das Acetylen formal als 4-Elektronendonator fungiert (Abbildung 1 c + d), und dieser extreme Grenzfall formal eine Biscarbenstruktur darstellt (Abbildung 1 g). Generell folgt aus der Koordination des Acetylens an ein Übergangsmetall eine C-C-Bindungsschwächung, die das Acetylen für Folgereaktionen mit weiteren Substraten zugänglich macht.

Unter diesen Folgereaktionen nimmt die Insertion eines weiteren Acetylens in eine Metall-Kohlenstoffbindung eine Sonderstellung ein, da sie unter C-C-Verknüpfung zur Ausbildung von Metallacyclopentadienen oder -trienen führen kann. Diese wiederum können mit ungesättigten Substraten wie Acetylenen, Alkenen, Nitrilen, CO, CO₂ u.s.w. zu cyclischen Produkten wie substituierten Benzolen (Acetylene), Cyclohexadienen (Alkene), Pyridinen (Nitrile), Cyclopentenonen (CO) oder Pyronen (CO₂) reagieren [5].

Ruthenacyclopentadiene oder -triene sind dabei vergleichsweise unbeachtet geblieben [6, 7]. In einigen Cyclisierungsreaktionen wird den

Ruthenacyclopentadienen und -trienen eine Rolle als Zwischenprodukt in katalytischen Umsetzungen zugewiesen [8]:

Sie werden bei der Cyclocotrimerisierung von α,ω -Bisacetylenen mit Alkenen als Zwischenstufen angenommen [2a, 9]. α,ω -Bisacetylene reagieren mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ zu einem bicyclischen Ruthenacyclopentatrien, das in einer Tandemreaktion mit zwei Äquivalenten Norbornen unter Ringöffnung des Ruthenacyclus reagiert. Unter reduktiver Eliminierung des $[\text{Ru}]$ -Fragments werden auf diese Weise polycyclische Produkte erhalten (Abbildung 2) [9].

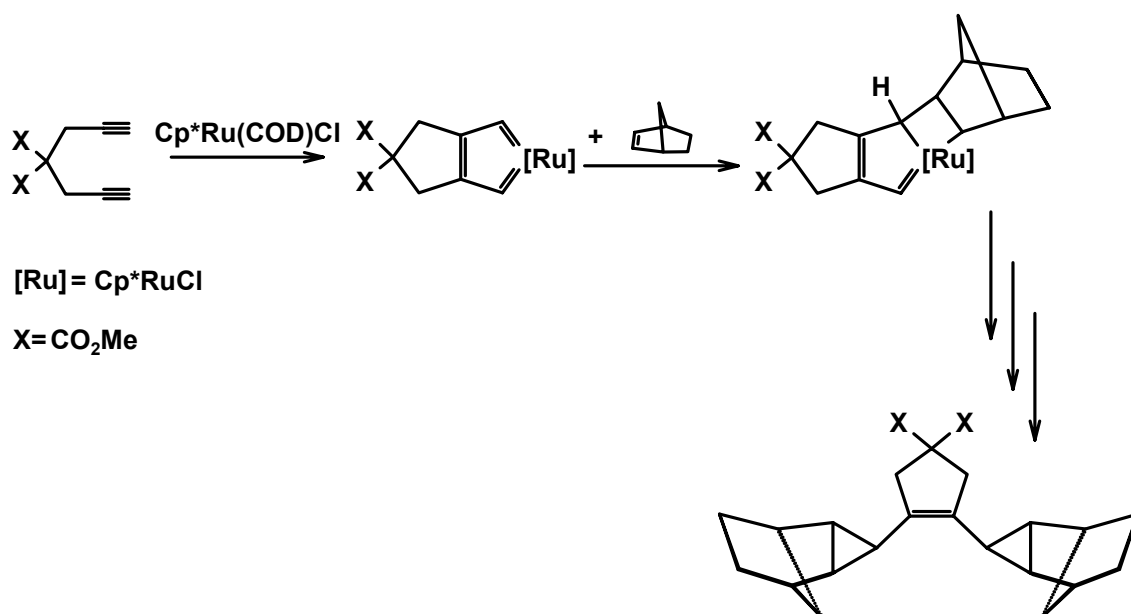


Abbildung 2: Tandem-Cyclopropanierung von α,ω -Bisacetylenen [9].

Mit Cyclopenten oder 2,5-Dihydrofuran als Cosubstrat entstehen bei der Reaktion von α,ω -Bisacetylenen mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ in einer gleichfalls katalytischen Reaktion tri- und pentacyclische Produkte [10]. Auch bei dieser Umsetzung wird ein Ruthenacyclopentadien als Zwischenstufe postuliert (Abbildung 3).

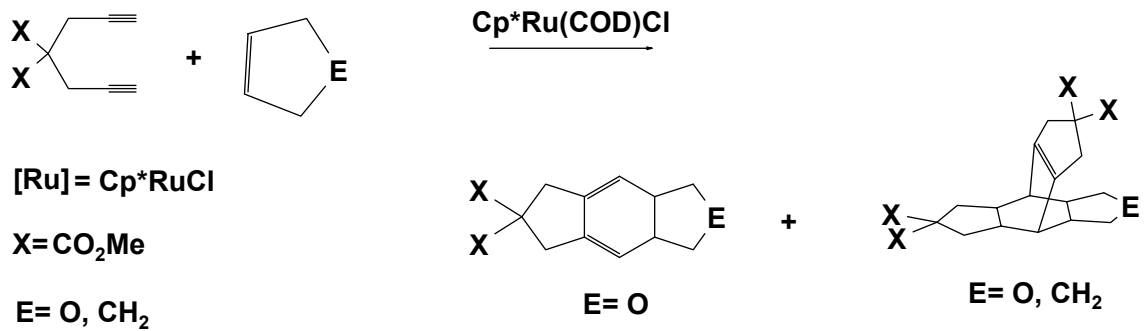


Abbildung 3: Die Reaktion von Diinen mit Cyclopenten oder Dihydrofuran ergibt das [2+2+2]-Cycloaddukt bzw. das der doppelten [2+2+2]-Cycloaddition [10].

Ruthenacyclopentadiene werden ebenso als Intermediate für die Kupplungsreaktion von Acetylen mit Acrylnitril postuliert. In diesem Fall reagieren zwei Äquivalente Acetylen mit $Cp^*Ru(PPh_3)_3Cl$ und bilden die Ruthenacyclopentadien-Spezies aus, die anschließend mit Acrylnitril zu 2,4,6-Heptatriennitril als Hauptprodukt reagiert [11] (Abbildung 4).

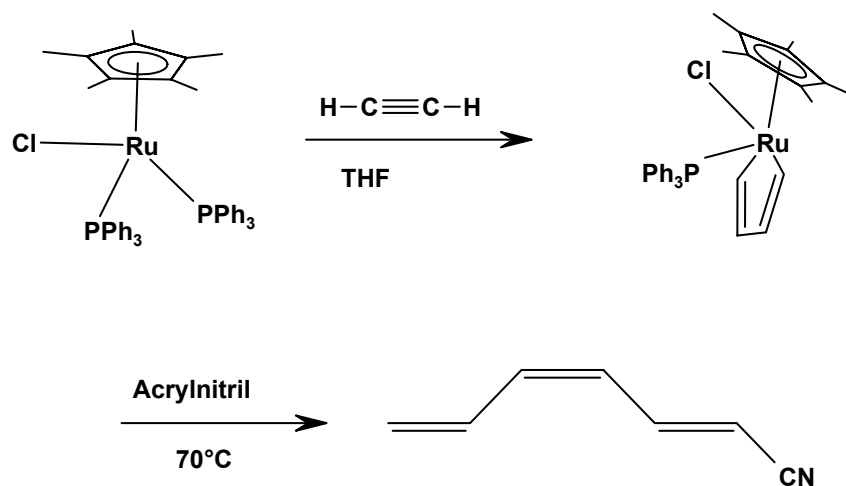


Abbildung 4: Kopplung von zwei Acetyleneinheiten mit Acrylnitril, Bildung von Heptatriennitril [11]

Itoh et al. beschreiben ebenfalls die Kreuz-Cyclotrimerisierung von α,ω -Bisacetylenen mit Monoacetylenen unter Einsatz von $Cp^*Ru(COD)Cl$ als

Katalysator. Bei dieser Reaktion wird ebenfalls ein bicyclisches Ruthenacyclopentatrien als katalytische Zwischenstufe angenommen, die mit einem Äquivalent Monoacetylen unter Einschub in den Ruthenacyclus und reduktiver Eliminierung des Metalls zu Indanderivaten reagiert (Abbildung 5) [12].

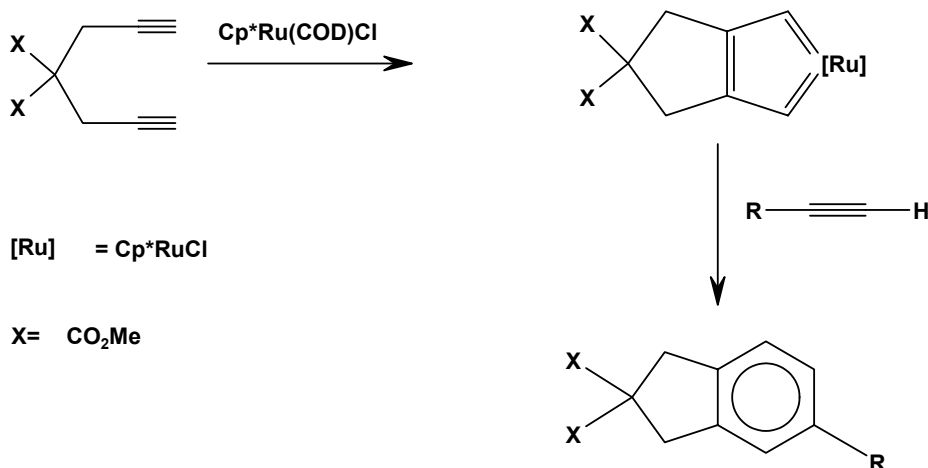


Abbildung 5: Kreuz-Cyclotrimerisierung von α,ω -Bisacetylenen mit Monoacetylenen mit intermediärer Bildung eines Ruthenacyclopentatriens [12]

Bei der katalytischen Umsetzung von Acetylenen und/oder Alkenen in Gegenwart von Cp*Ru(COD)Cl als Katalysator hat sich gezeigt, dass die beobachteten Produktverteilungen in hohem Maße substratspezifisch sind. So berichteten Dixneuf et al. über die Umsetzung von Propargylalkohol und einigen seiner Derivate mit Allylalkoholen in Gegenwart von Cp*Ru(COD)Cl. Als organische Produkte werden Tetrahydropyronderivate aus der Kopplung von Acetylenen mit Allylalkohol erhalten (Abbildung 6) [13].

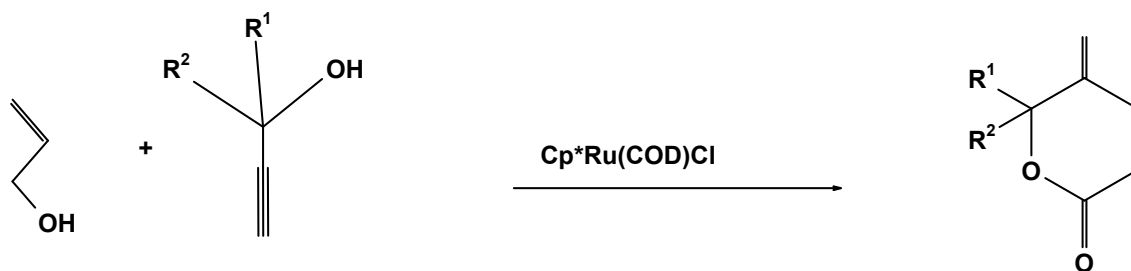


Abbildung 6: Kopplung von Propargylalkohol mit Allylalkohol [13]

Die Umsetzung von Allylalkoholderivaten mit Acetylenen unter Einsatz von $\text{CpRu}(\text{COD})\text{Cl}$ als Katalysator führte zu linearen Produkten (Abbildung 7) [14].

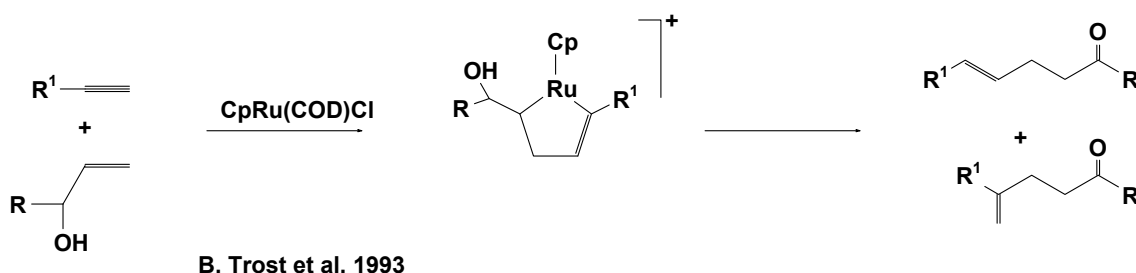


Abbildung 7: Umsetzung von Allylalkoholderivaten mit Acetylenen [14]

B. Chaudret et al. setzten $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ mit SnCl_2 zu $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})(\text{SnCl}_3)$ um, welches in der Folge die Tri- und Oligomerisierung von Phenylacetylen katalysierte [15].

W. Tam et al. setzten Norbornenderivate mit elektronenarmen Acetylenen in THF bei RT in Gegenwart von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ als Katalysator in einer [2+2]-Cycloaddition um und erhielten die entsprechenden tricyclischen exo-Produkte in sehr guten Ausbeuten mit mäßigen Regioselektivitäten (Abbildung 8) [16].

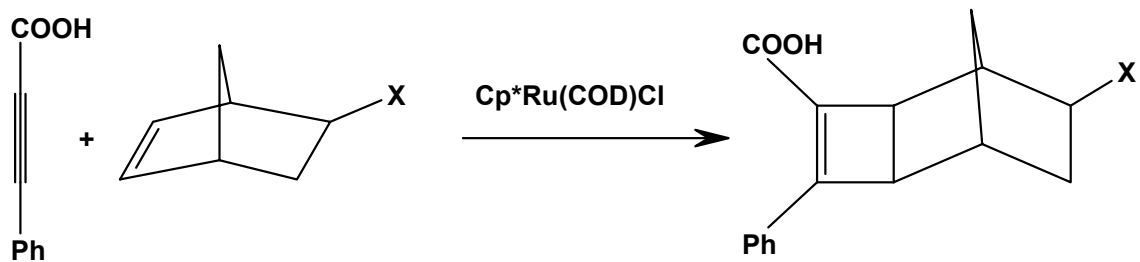


Abbildung 8: [2+2]-Cycloaddition eines elektronenarmen Acetylens mit Norbornen [16]

E. Singleton et al. gelang 1986 die Isolierung eines Ruthenacyclopentatriens [17], welches aus der Reaktion von Phenylacetylen mit $\text{CpRu}(\text{COD})\text{Br}$ erhalten wurde (Abbildung 9).

In einem Versuch, CO_2 mit Acetylenen zu Pyronen kuppeln, setzte Arzberger Phenylacetylen in einer mit CO_2 gesättigten THF-Lösung bei -70°C um. Als Katalysator wird $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ eingesetzt. Anstelle des erwarteten Pyrons wird ein 2,5-substituiertes Ruthenacyclopentatrien erhalten (Abbildung 9) [18].

Ein ähnlicher Weg wird von Kirchner et al. [19] beschrieben, indem ein $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{tmeda})\text{Cl}$ -Komplex mit Phenylacetylen umgesetzt wird (Abbildung 9).

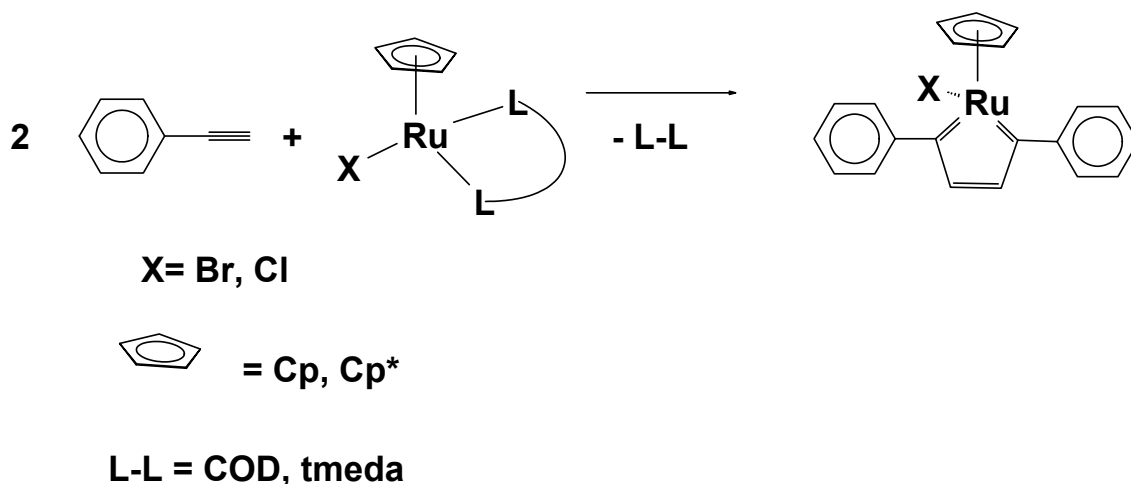


Abbildung 9: Darstellung der Ruthenacyclopentatriene nach [17, 18, 19].

Das Metall ist in den Ruthenacyclopentatrienen in einen planaren, fünfgliedrigen aromatischen Ring eingebettet, sie können als monomere Modellkomplexe für metallhaltige Polymere gesehen werden. Die Wahl geeigneter Substrate könnte den Aufbau von Polymeren ermöglichen, die Ruthenium als Übergangsmetall in der Hauptkette enthalten. Diese metallorganischen Polymere können interessante Materialeigenschaften aufweisen wie elektrische Leitfähigkeit oder nichtlineare optische Eigenschaften.

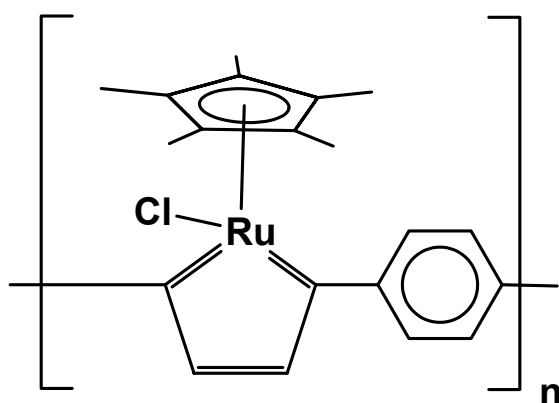


Abbildung 10: vereinfachte Darstellung der Monomereinheit eines polymeren Ruthenacyclopentatriens.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit liegt darin, die bisher vorwiegend intermediär auftretenden Ruthenacyclopentatriene gezielt zu synthetisieren und spektroskopisch zu charakterisieren. Daher werden, um die Reaktion auf der Stufe des Ruthenacyclopentatriens abzufangen, ausschließlich Acetylene als Substrate eingesetzt.

Ein weiteres Ziel der Arbeit ist es, geeignete Vorstufen für polymere Ruthenacyclopentatriene darzustellen, diese spektroskopisch zu charakterisieren und in Polymerbildungsreaktionen umzusetzen.

Die Einstellung der spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften sowohl der monomeren Ruthenacyclopentatriene als auch der Polymere ist über eine gezielte Variation der Substituenten an den eingesetzten Acetylenen möglich und ist ebenfalls Gegenstand der Untersuchung.

Durch Variation der Coliganden soll deren Einfluss auf die spektroskopischen sowie elektro-optischen Eigenschaften sowohl der monomeren als auch der polymeren Ruthenacyclopentatriene untersucht werden. Zu diesem Zweck werden die Ruthenacyclopentatriene mit geeigneten Nukleophilen umgesetzt, um so einen Austausch der Liganden zu bewirken.

3 Allgemeiner Teil

In der folgenden Arbeit wird $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ als Ausgangskomplex gewählt, da COD ein relativ labil gebundener Ligand ist, der bei Aktivierung zwei in cis-Stellung zueinander befindliche Koordinationsstellen zugänglich machen kann. Diese sind für Cyclisierungsreaktionen geometrisch günstig angeordnet, so dass $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ für cyclische Produkte gute Voraussetzungen bietet.

In den katalytisch geführten Reaktionen werden bevorzugt die reaktiven Cp-Rutheniumverbindungen verwendet. Dabei wird ein Ruthenacyclopentadien bzw. -trien als katalytische Zwischenstufe in der Cyclisierung von Acetylenen, bzw. von Acetylenen mit Alkenen angenommen [9, 8, 12, 20]. Indenyl- und Tp-Rutheniumkomplexe wiederum führen bevorzugt zu linearen Produkten [21]. Daher wird anstelle dieser Liganden Cp^* als Ligand ausgewählt, da Zwischenstufen mit Cp^* als Coligand stabil genug sein sollten, um eine Isolierung zu ermöglichen.

Für die Darstellung polymerer Materialien wurde sich für drei Polymerbildungsreaktionen entschieden (Abbildung 11), die einen einfachen Zugang zu polymeren Ruthenacyclopentatrienen erlauben sollten. Bei der am einfachsten zugänglichen Variante werden α,ω -Bisacetylene eingesetzt, die direkt mit dem Cp^*RuCl -Fragment umgesetzt werden (Abbildung 11, oben). Durch die intermolekulare Reaktion von je zwei Äquivalenten des Acetylens mit einem Cp^*RuCl -Fragment können so durch Ringschluß-Polymerisation oligomere oder polymere Ruthenacyclopentatriene gebildet werden.

Alternative Wege werden durch p-Brom-funktionalisierte Phenylacetylene und diacetylenfunktionalisierte Säurediamide geöffnet. Mit p-Brom-Phenylacetylen lässt sich das bromsubstituierte Ruthenacyclopentatrien gezielt als eine monomere Vorstufe synthetisieren, die auf einfache Weise durch Sonogashira-Kupplung polymerisiert werden kann (Abbildung 11, Mitte).

Wird als α,ω -Bisacetylen ein Oxalsäurediamid eingesetzt, bietet es den Vorteil eines flexiblen Spacers zwischen den Phenylacetyleneinheiten der mit dem Cp^*RuCl -Fragment zu einem flexiblen Polymer umgesetzt werden kann (Abbildung 11, Unten), das gut in organischen Lösungsmitteln löslich ist.

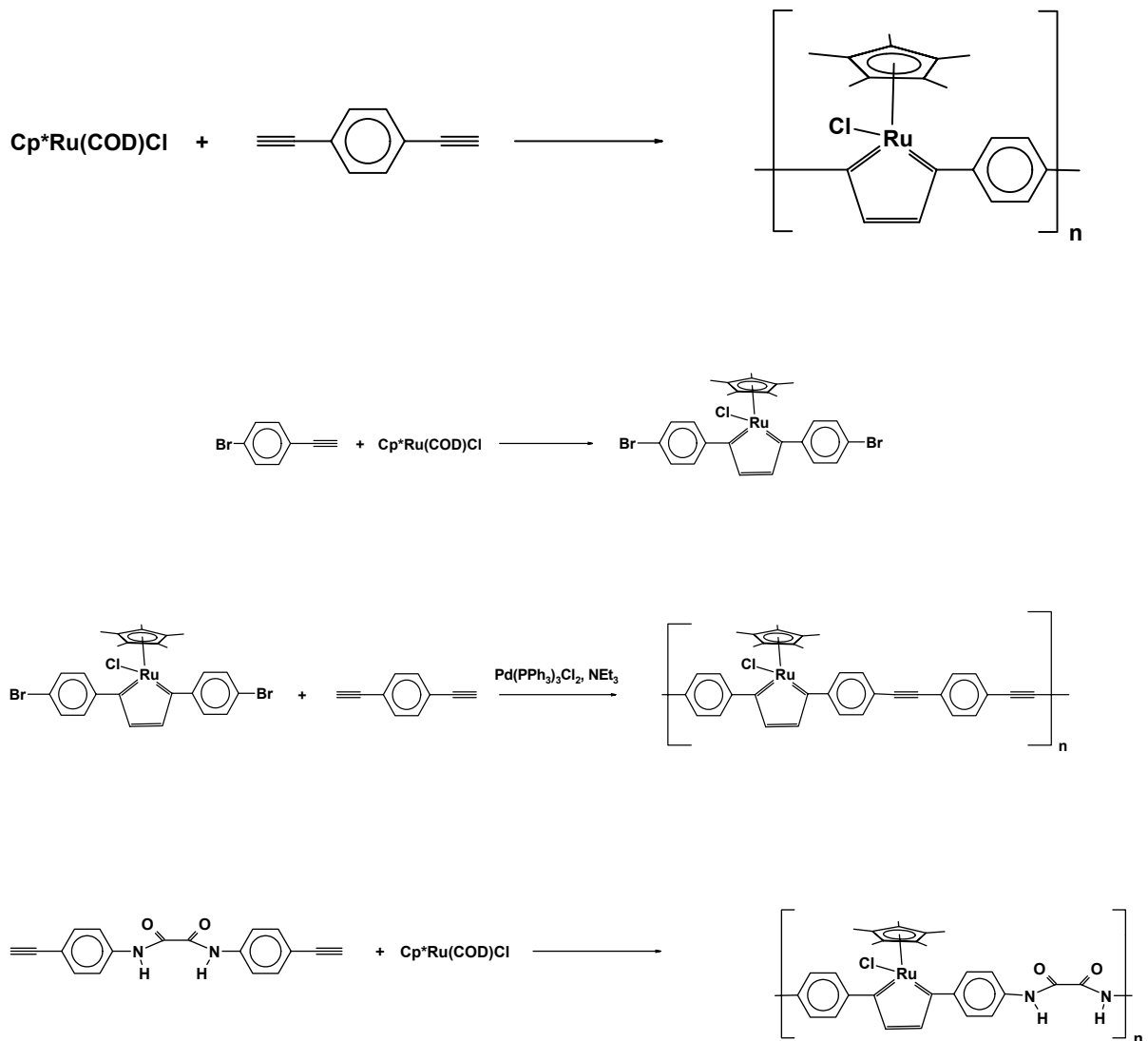


Abbildung 11: Verschiedene Synthesemöglichkeiten für polymere $\text{Cp}^*\text{Ruthenacyclopentatriene}$

Zur Darstellung der monomeren Ruthenacyclopentatriene sowie zur Polymerisation werden unter anderem amino- und amido-funktionalisierte

Phenylacetylene mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ umgesetzt, die Synthesen und die spektroskopischen Eigenschaften dieser N-(p-Phenylacetylen)amide wird im Folgenden beschrieben.

3.1 Synthese der N-(p-Phenylacetylen)amide

Zur Darstellung von Arylamiden stehen aus der Literatur verschiedene Methoden zur Verfügung. Im einfachsten Falle wird von einem Säurechlorid **b** ausgegangen, welches in Benzol oder Toluol mit der doppelten Menge Arylamin **a** umgesetzt wird. Der Überschuss des Amins fängt das freiwerdende HCl in Form eines Ammoniumchlorids ab. Auf diese Weise ist z.B. Benzanilid **c** zugänglich (Abbildung 12) [22]. Oxalyl-bis(diethylamid) **e** kann in dieser Weise erhalten werden, wenn das Oxalylchlorid mit der doppelten Menge Diethylamino-trimethylsilan in Hexan bei RT umgesetzt wird (Abbildung 12) [23].

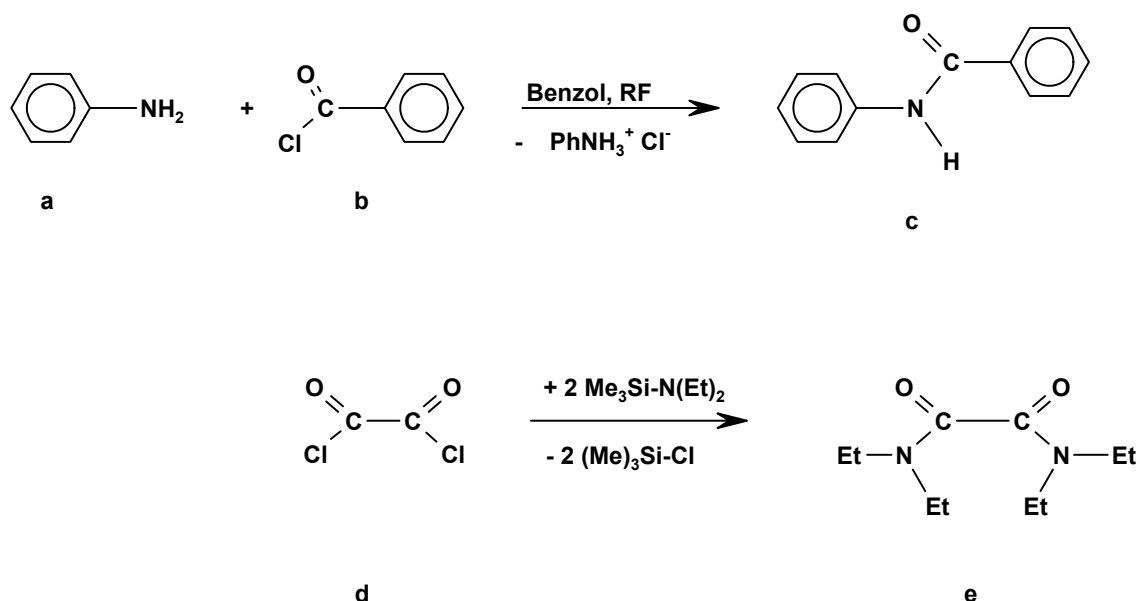


Abbildung 12: Literaturbekannte Methoden zur Darstellung von Amiden

Zur Darstellung der im Folgenden vorgestellten N-mono-substituierten p-Amidophenylacetylderivate wird von p-(Phenylacetylen)amin **1** [24] und den jeweiligen Säurechloriden ausgegangen (Abbildung 13).

3.1.1 N-(p-Phenylacetylen)butyramid **2a**

N-(p-Phenylacetylen)butyramid **2a** wird durch Vorlegen von p-(Phenylacetylen)amin **1** in Triethylamin bei Raumtemperatur und Zugabe äquivalenter Mengen von Buttersäurechlorid synthetisiert (Abbildung 13). Der dabei gebildete Niederschlag enthält das Ammoniumsalz und wird von der Reaktionslösung abfiltriert. Der Niederschlag wird mit Ether produktfrei gewaschen. Anschließend wird die Etherphase mit der Reaktionslösung vereinigt, die vereinigten Lösungen bis zur Trockne eingengt und das Produkt am Vakuum getrocknet. N-(p-Phenylacetylen)butyramid **2a** war auf diese Weise in sehr guten Ausbeuten (95%) zugänglich und seine $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, IR-Spektroskopischen Daten sowie GC-MS und Elementaranalyse bestätigen seinen Aufbau.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ein Singulett für die Resonanz des Amid-Protons bei 7.52 ppm zu finden, die des Acetylenprotons liefert ein Singulett bei 2.95 ppm. Die Signale der Protonen des Alkylrestes befinden sich im Bereich von 2.2 bis 0.9 ppm.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR liefert der Carbonylkohlenstoff bei 171.94 ppm ein Resonanzsignal, und die Resonanzsignale der beiden Acetylenkohlenstoffe werden bei 83.8 und 77.1 ppm detektiert.

Im IR-Spektrum von **2a** ist die Absorption bei 2103 cm^{-1} der $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Streckschwingung des Acetylens zuzuordnen. Die $\nu_{\text{N-H}}$ -Absorption liegt bei

3256 cm^{-1} , die der $\nu_{\text{C-H}}$ -Schwingung bei 3291 cm^{-1} . Die Absorption für die $\nu_{\text{C=O}}$ -Streckschwingung tritt bei 1667 cm^{-1} auf.

Im GC-MS ist der Molekülionen-Peak bei $m/z = 187$ zu finden.

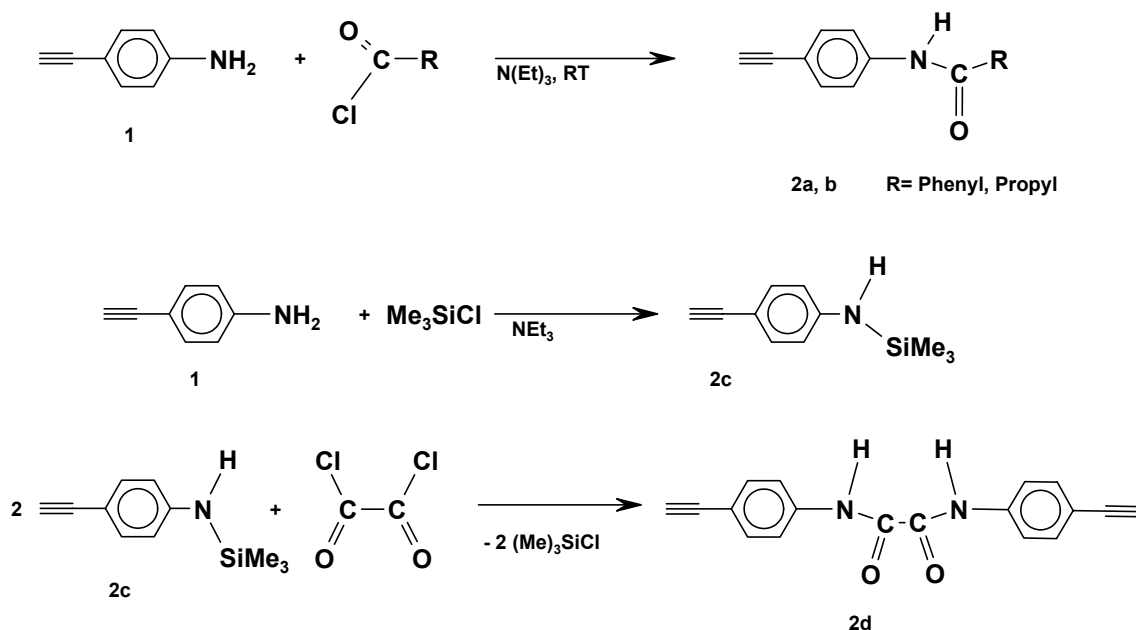


Abbildung 13: Darstellung acetylenfunktionalisierter Säureamide

3.1.2 N-(p-Phenylacetylen)benzoylamid **2b**

N-(p-Phenylacetylen)benzoylamid **2b** wird erhalten, indem zu in NEt_3 gelöstem **1** bei RT eine äquivalente Menge Benzoesäurechlorid zugesetzt wird (Abbildung 13). Nach der Aufarbeitung (wie **2a**) betrug die Ausbeute an **2b** 13%. Die Edukte werden zu ca 80% zurück erhalten, die Reaktion sollte also noch optimiert werden. Die Verbindung wird durch $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, und IR-Spektroskopie sowie durch GC-MS und Elementaranalyse charakterisiert.

Das Signal für das Amidproton ist im ^1H -NMR als Singulett bei 7.8 ppm zu finden, das ebenfalls als Singulett auftretende Signal für das Acetylenproton findet sich bei 3.1 ppm wieder.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR tritt der Carbonylkohlenstoff bei 165.5 ppm in Resonanz und die beiden Acetylenkohlenstoffe bei 83.2 und 76.8 ppm.

Die Absorptionsbanden im IR-Spektrum befinden sich für die $\nu_{\text{C-H}}$ und die $\nu_{\text{N-H}}$ -Schwingung nebeneinander bei 3302 und 3353 cm^{-1} . Ein direkter Vergleich mit Phenylacetylen ermöglicht die Zuordnung der Absorption bei 3302 cm^{-1} zur $\nu_{\text{C-H}}$ -Schwingung. Die Absorption für die $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung ist bei 2109 cm^{-1} zu finden. Ausserdem tritt noch die Absorptionsbande der $\nu_{\text{C=O}}$ -Schwingung bei 1660 cm^{-1} auf.

Der Molekülionen-Peak ist im GC-MS bei $m/z = 221$ zu sehen.

3.1.3 *N*-(*p*-Phenylacetylen)trimethylsilan **2c**

Da Oxalylchlorid unter den für die Amide **2a,b** gewählten Bedingungen nicht mit *p*-Aminophenylacetylen **1** reagiert, (**1** wird vollständig zurück erhalten), wird *N,N'*-di(*p*-Phenylacetylen)oxalldiamid **2d** über die Zwischenstufe des Aminosilans **2c** hergestellt. **1** wird mit Chlortrimethylsilan in NEt_3 bei RT umgesetzt, um *N*-(*p*-Phenylacetylen)trimethylsilan **2c** herzustellen (Abbildung 13). Die nachfolgend aufgeführten spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur der Verbindung.

Im ^1H -NMR-Spektrum befindet sich das Singulett für die Resonanz des Aminprotons bei 4.8 ppm, die Resonanz des Acetylenprotons wird bei 3.2 ppm als Singulett gefunden. Für die TMS-Gruppe ist ein 9 Protonen entsprechendes Singulett bei 0.2 ppm zu sehen.

Die Resonanzsignale für die Acetylenkohlenstoffe von **2c** werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR bei 85.3 und 75.8 ppm beobachtet, die der TMS-Gruppe bei 0.1 ppm.

Im IR-Spektrum ist die ν_{NH} -Absorption bei 3358 cm^{-1} , die $\nu_{\text{=CH}}$ -Absorption bei 3269 cm^{-1} sowie die $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Absorption bei 2099 cm^{-1} zu finden. Ausserdem ist noch die $\nu_{\text{Si-C}}$ -Schwingung mit einer Absorption bei 894 cm^{-1} relevant.

3.1.4 *N,N'*-di(*p*-phenylacetylen)Oxalyldiamid **2d**

2c wird wiederum in einem Hexan/Benzolgemisch mit Oxalylchlorid in 40% Ausbeute zum entsprechenden Oxalyldiamid **2d** umgesetzt (Abbildung 13). Sein Aufbau wird durch die spektroskopischen Daten bestätigt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ein breites Singulett für die beiden Amidprotonen bei 10.3 ppm sowie ein Singulett für die Acetylenprotonen bei 3.4 ppm zu finden. Das Signal für den Carbonylkohlenstoff befindet sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR bei 156.2 ppm , die beiden Signale für die Acetylenkohlenstoffe sind bei 81.0 und 75.6 ppm zu sehen.

Im IR-Spektrum von **2d** befindet sich durch die Absorption der $\nu_{\text{=CH}}$ -Schwingung bei 3273 cm^{-1} ; direkt daneben befindet sich die Absorption der ν_{NH} -Schwingung bei 3296 cm^{-1} . Bei 2103 cm^{-1} ist die Absorption der $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung zu sehen und die Absorption für die $\nu_{\text{C=O}}$ -Schwingung findet sich bei 1664 cm^{-1} wieder. Der Molekülionen-Peak befindet sich im GC-MS bei $m/z = 288$.

Die Reaktionen der im Vorangegangenen beschriebenen *N*-(*p*-Phenylacetylene) mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3** werden in Kapitel 3.4.5 und Kapitel 3.6 erörtert.

3.2 Umsetzungen der Acetylene mit $Cp^*Ru(COD)Cl$ **3**

Im Folgenden werden die Umsetzungen von Acetylenen mit **3** beschrieben und die Ergebnisse diskutiert. Als erstes werden die Reaktionen von Mono-Acetylenen geschildert. Zum Einsatz kommen sowohl interne als auch endständige Acetylene mit unterschiedlichen Substituenten. Die aus diesen Reaktionen erhaltenen Produkte werden charakterisiert und in ihren Eigenschaften vorgestellt. Das Ziel ist es, einerseits monomere Modellverbindungen zu synthetisieren, aus deren Eigenschaften sich Schlüsse über die möglichen Eigenschaften der Polymere ziehen lassen. Andererseits sollen Monomere synthetisiert werden, die sich anschliessend zu polymeren Ruthenacyclopentatrienen polymerisieren lassen.

Die Einfluss der Substituenten sowohl auf den Reaktionsverlauf als auch auf die spektroskopischen Eigenschaften der Ruthenacyclopentatriene wird beschrieben und diskutiert. Die elektrischen und optischen Eigenschaften der Ruthenacyclopentatriene werden in den Kapiteln 3.12.1 und 3.12.2 besprochen.

3.2.1 Umsetzungen disubstituierter Acetylene mit $Cp^*Ru(COD)Cl$ **3**

Disubstituierte Acetylene werden – soweit nicht käuflich - in Anlehnung an Sonogashira [25] synthetisiert, nach säulenchromatographischer Reinigung der Produkte kann in allen Fällen auf eine Umkristallisation verzichtet werden.

Für die Umsetzungen mit **3** wird dieses bei 0°C in THF vorgelegt und das in wenig THF gelöste, im 5-fachen Überschuss vorliegende Acetylen zugesetzt. Die Reaktionsdauer beträgt in der Regel 6 h, danach wird das LM im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Mit 1-TMS-2-Phenylacetylen **4a**, 1,2-Diphenylacetylen, 1,4-di-(p-Phenylacetylen)-Benzol **4b**, 4,4'-di-(p-Phenylacetylen)Biphenyl **4c** fand keine Reaktion statt, auch bei Verlängerung der Reaktionsdauer und Erhöhung der Temperatur wird keine Reaktion beobachtet. 1,2-Diphenylacetylen wird 24 h in Toluol mit **3** am Rückfluss gekocht, als Produkt wird nach der Aufarbeitung der Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-Toluol})]^+\text{Cl}^-$ **5** (Abbildung 14) nachgewiesen und durch einen Vergleich mit Literaturdaten [26] charakterisiert. Disubstituierte Acetylene reagieren vermutlich nicht mit dem Cp^*Ru -Fragment, weil sie im Vergleich zu monosubstituierten Acetylenen sterisch gehindert sind. Das metallische Zentrum ist durch den raumfüllenden Cp^* -Liganden für die Reaktion mit disubstituierten Acetylenen zu sehr abgeschirmt.

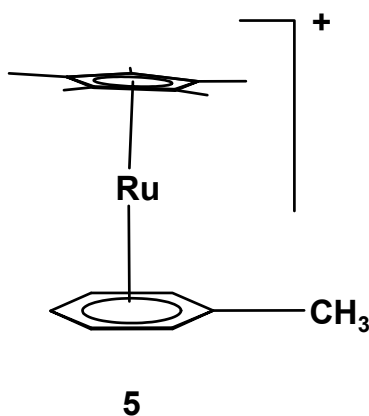


Abbildung 14: $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-Toluol})]^+\text{Cl}^-$ Sandwichkomplex **5**.

3.2.1.1 Umsetzung von 2,6-Oktadiin mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3**

3 wird bei 0°C in THF vorgelegt und 2,6-Oktadiin mit einer Spritze zugesetzt. Die Reaktionsdauer betrug 6 h, danach wird das LM im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Nach der Aufarbeitung wird ein Produktgemisch erhalten, das sich auch chromatographisch nicht trennen lässt.

Kristallisationsversuche durch Überschichten einer THF-Lösung mit Pentan oder einer CH_2Cl_2 -Lösung des Produkts mit Pentan oder sukzessives Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit THF und Pentan schlugen fehl. In den ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gibt es jedoch Hinweise darauf, dass eine Cyclotrimerisierung des Bisacetylens stattgefunden hat. Im ^1H -NMR-Spektrum ist ein Resonanzsignal bei 6.8 ppm zu sehen, dem 2 Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entsprechen, die auf ein 1,2,4-substituiertes Benzol hindeuten.

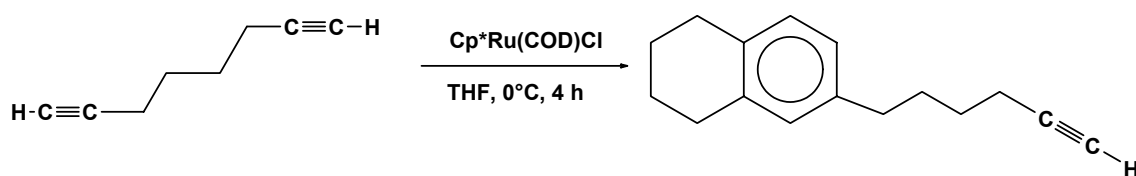


Abbildung 15: mögliches Trimerisierungsprodukt aus der Umsetzung von 1,7-Octadiin mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ 3.

3.3 Umsetzungen monosubstituierter aliphatischer Acetylene mit $Cp^*Ru(COD)Cl$ **3**

3.3.1 Umsetzung von 1-Hexin mit $Cp^*Ru(COD)Cl$ **3**

Die Umsetzung von 1-Hexin im 5-fachen Überschuss mit **3** in THF bei 0°C über 4h führte zu einem Produktgemisch, das sich nach der Aufarbeitung nicht trennen lässt. Die spektroskopischen Daten dieses Gemischs deuten darauf hin, dass die Reaktion zu einer Trimerisierung des Acetylens führte; und die kationischen Sandwichkomplexe $[Cp^*Ruthenium(\eta^6\text{-}1,2,4\text{-tri-(n-Butyl)benzol})]^+$ **6a** sowie $[Cp^*Ruthenium(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-tri-(n-Butyl)benzol})]^+$ **6b** als (ESI-MS: $M^+ = 483$) Produkte ergibt. Im 1H -NMR treten die Signale der beiden Benzolderivate **6a**, **b** im Bereich 6.9 - 6.2 ppm auf und zeigen ein Intensitätsverhältnis von 3H (**6a**) zu 2.7H (**6b**). Die Cyclotrimerisierung ist in diesem Fall nicht regioselektiv.

Im ESI-MS des Rohprodukts trat noch ein Signal bei $m/z=673$ auf, das nach der Isotopenverteilung einer zwei Rutheniumatome enthaltenden Verbindung zugeordnet werden kann, die durch Vergleich mit aus der Literatur bekannten Daten einem $(Cp^*)_2Ru_2Cl_2(\eta^2:\eta^4\text{-}\mu^2\text{-dodeca } 5,7\text{-dien})$ -Komplex **7** (Abbildung 16) entspricht [19]. Diese Verbindung wurde – weil literaturbekannt - nicht isoliert.

7 entsprechende Signale sind auch im 1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts bei 8.51 ppm zusehen: ein Dublett mit einer Kopplungskonstante $^4J_{HH}=1.79$ Hz, sowie ein breites Singulett bei 5.1 ppm. Das Intensitätsverhältnis der beiden Signale zu denen des Benzols entspricht 1:5.5. Für die zwei unterschiedlichen Cp^* -Ringe beobachtet man im 1H -NMR entsprechend zwei Resonanzsignale als Singuletts bei 1.66 ppm und 1.39 ppm. Die Resonanzsignale für die Protonen der Butylreste liegen im Bereich von 2.4 - 0.8 ppm.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR sind bei 184.7, 165.2, 142.3 und 103 ppm Resonanzsignale zu sehen, welche den vier chemisch nicht äquivalenten Ruthenacyclopentadien-Ringkohlenstoffen von **7** entsprechen: Die beiden Resonanzsignale bei 184 und 165 ppm können den α -C-Atomen des Ruthenacyclopentadiens zugewiesen werden und die beiden Signale bei 142 und 103 ppm den β -C-Atomen. Die Resonanzsignale für die Cp*-Ringkohlenstoffe befinden sich bei 95.2 und 93 ppm sowie bei 10.7 und 9.2 ppm für die Cp*-Methylkohlenstoffatome.

7 wird von Kirchner et al. durch Umsetzen von 1-Hexin mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{tmeda})\text{Cl}$ hergestellt, in diesem Falle werden keine anderen Produkte, auch keine Cyclotrimerisierungsprodukte beobachtet [19].

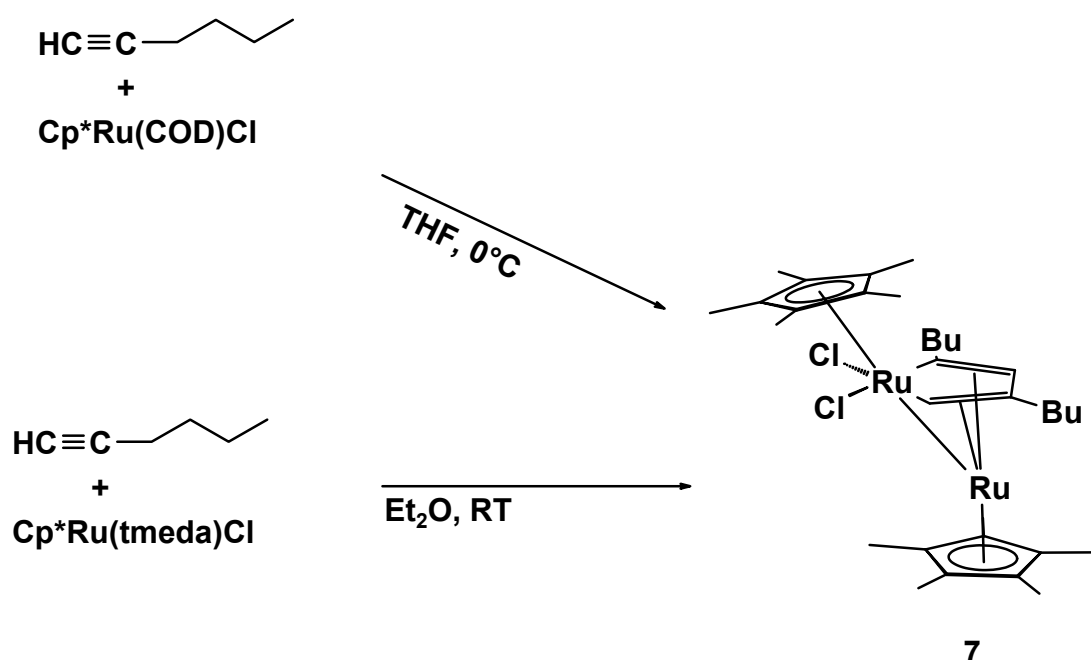


Abbildung 16: Synthesewege zum $(\text{Cp}^*)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\eta^2:\eta^4\text{-}\mu^2\text{-dodeca 5,7\text{-dien})$ -Komplex **7**.

1-Hexin reagiert also zwar mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ unter Ausbildung von Ruthenacyclopentatrienen, diese sind jedoch reaktiv und reagieren entweder mit weiterem Acetylen zu den kationischen Sandwichkomplexen $[\text{Cp}^*\text{Ruthenium}(\eta^6\text{-1,2,4-tri-(n-Butyl)benzol})]^+$ **6a** und $[\text{Cp}^*\text{Ruthenium}(\eta^6\text{-1,3,5-tri-(n-Butyl)benzol})]^+$ **6b** oder werden durch Komplexierung eines weiteren

Cp*₂RuCl-Fragments zu dem (Cp*)₂Ru₂Cl₂(η²:η⁴-μ²-dodeca 5,7-dien)-Komplex **7** stabilisiert (Abbildung 16 und Abbildung 17).

3.3.2 Umsetzung von Propargylalkohol mit Cp*Ru(COD)Cl **3**

Wird Propargylalkohol im zehnfachen Überschuss mit **3** bei 0°C in THF über 4h zur Reaktion gebracht, so entstehen durch Cyclotrimerisierung 1,2,4-tris-(Hydroxymethyl)benzol **8a** und 1,3,5 tris-(Hydroxymethyl)benzol **8b** (Abbildung 17), eine definierte Rutheniumverbindung wird nach der Aufarbeitung nicht mehr erhalten. Das eingesetzte Acetylen wird vollständig umgesetzt, die Ausbeute der beiden Benzolderivate betrug 90%.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt im aromatischen Bereich 4 Signale: 1 Dublett bei 7.22 ppm (⁴J_{HH}=1.4 Hz) und 1 Dublett bei 7.17 ppm (³J_{HH}=7.7Hz). Ausserdem ein doppeltes Dublett bei 7.07 ppm (³J_{HH}=7.7Hz, ⁴J_{HH}=1.4Hz) sowie ein Singulett bei 7.07 ppm, welches das Dublett bei 7.07 ppm teilweise überlagert. Diese beiden Signale bei 7.07 ppm stehen in einem Verhältnis von ca. 1:0.5 für das Singulett, das Verhältnis der beiden Isomeren zueinander beträgt also etwa 84 : 16 für 1,2,4- zu 1,3,5-substituiertes Benzol.

Im IR-Spektrum sind die für die Acetylengruppe des Propargylalkohols typischen Absorptionen bei 3291 cm⁻¹, 2122 cm⁻¹ nicht mehr zu sehen, die breite OH-Absorption bei 3383 cm⁻¹ ist noch vorhanden, neu hinzugekommen ist eine sehr schwache Schulter bei 2947 cm⁻¹ für die Absorption der aromatischen ν_{CH}-Schwingung, sowie eine Absorption bei 1652 cm⁻¹, entsprechend den C=C-Doppelbindungen.

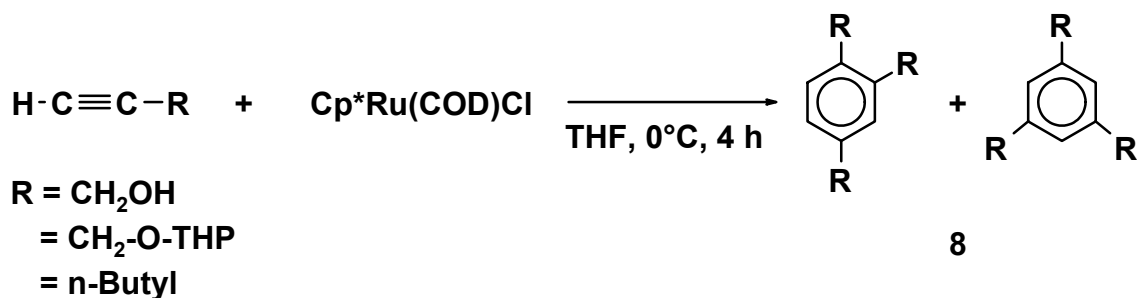


Abbildung 17: 1,2,4- und 1,3,5-substituierte Benzolderivate als Produkte der Umsetzungen von Hexin und Propargylderivaten mit $\text{Cp}^*\text{Ru(COD)Cl}$ **3**

3.3.3 Umsetzung von Propargyl-(2-tetrahydropyranyl)ether mit $\text{Cp}^*\text{Ru(COD)Cl}$ **3**

Die Reaktion von Propargyl-(2-tetrahydropyranyl)ether mit **3** führt zu dem 1,2,4-tris-(Methylenoxy(tetrahydropyranyl))benzol **8c** (Abbildung 17). Die Reaktion wird über einen Zeitraum von 4 Stunden bei 0°C durchgeführt, das LM anschließend im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktion ergibt keine isolierbaren metallorganischen Produkte. Im $^1\text{H-NMR}$ des organischen Produkts sind ein Singulett bei 7.38 ppm und zwei Dubletts (mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 7.8 Hz) bei 7.33 und 7.21 mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:1 ein deutliches Zeichen dafür, dass das 1,2,4-Benzol als Trimerisierungsprodukt vorliegt.

Dieses Ergebnis wird durch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten bestätigt, die 6 Signale im für aromatische Verbindungen typischen Bereich bei 138.9, 137.6, 136.7, 129.3, 129.2 und 127.3 ppm aufweisen.

Im ESI-MS ist der $[\text{M}+1]$ -Peak des Produkts **8c** bei $m/z = 421$ zu sehen, begleitet von einem Peak bei $m/z = 438$, das entspricht einem $\text{M}+\text{NH}_4$ -Signal, das von der Ionisierung mit Ammoniumacetat herrührt.

Im IR-Spektrum sind die Absorptionsbanden, die den aromatischen ν_{CH} -Schwingungen zugeordnet werden können, als Schultern auf den intensiven ν_{CH} -Schwingungen von **8c** bei 3030 cm^{-1} und 3066 cm^{-1} zu finden. Die $\nu_{\text{C-O-C}}$ -Schwingung des THP-Ethers ist bei 1135 cm^{-1} zu sehen.

Anscheinend fand bei dieser Reaktion die selektive Bildung von 1,2,4-substituiertem Benzol statt. Das 1,3,5-Isomer wird nicht beobachtet.

3.3.4 Umsetzung von Trimethylsilylacetylen mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3**

Wird Trimethylsilylacetylen mit **3** umgesetzt, so kommt es zu einer Dimerisierung des Acetylens zu Cyclobuta-1,3-dien-1,4-bis-Trimethylsilan, und der entsprechende $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^4\text{-Cyclobutadien-1,4-bis-Trimethylsilan})\text{chlorid}$ -Komplex **9** wird erhalten, dessen spektroskopischen Daten identisch sind mit dem Komplex, der in der Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{tmeda})\text{Cl}$ mit TMS-Acetylen erhalten wird [19]

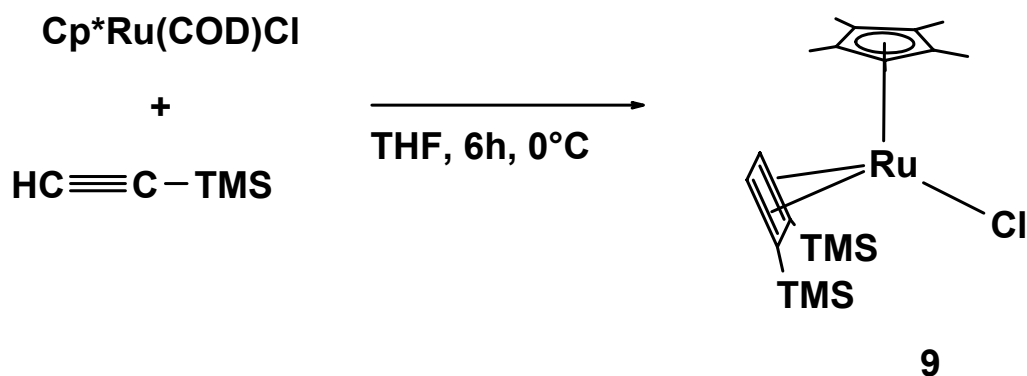


Abbildung 18: Cp^*Ru -Cyclobutadienkomplex **9** aus der Umsetzung von TMS-Acetylen mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3**.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass Acetylene mit Substituenten wie Hydroxy-, Alkoxy-, oder Carbonsäureester [12] mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ zum freien organischen Produkt reagieren. Diese Acetylene werden durch die elektronischen Effekte der Substituenten aktiviert, daher lässt sich die Reaktion nicht auf der Stufe der metallorganischen Verbindungen abfangen.

Disubstituierte Acetylene sind zu unreaktiv gegenüber $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$, da die sterische Hinderung in diesem Falle zu groß ist.

Werden endständige Acetylene mit Alkyl-, oder Silylgruppen als Substituenten verwendet, lassen sich metallorganische Zwischenprodukte isolieren.

3.4 Synthese der Ruthenacyclopentatriene mit Cp*Ru(COD)Cl **3**

Phenylacetylene sind Acetylene, die weniger reaktiv als die Alkoxy- oder Carbonylsubstituierten Acetylene sind, aber reaktiver als zweifach substituierte Acetylene. Sie sind reaktiv genug, um mit Cp*Ru-Fragmenten eine Reaktion einzugehen, lassen sich aber anders als Alkyl- oder TMS-substituierten Acetylene auf der Stufe der Ruthenacyclopentatriene abfangen [17, 21, 27], da sie fähig sind, diese über ein ausgedehntes konjugiertes System zu stabilisieren.

Im Folgenden werden die Umsetzungen von Phenylacetylen und seinen Derivaten mit Cp*Ru(COD)Cl **3** beschrieben, die charakteristischen Daten der erhaltenen Produkte dargestellt und die Ergebnisse diskutiert.

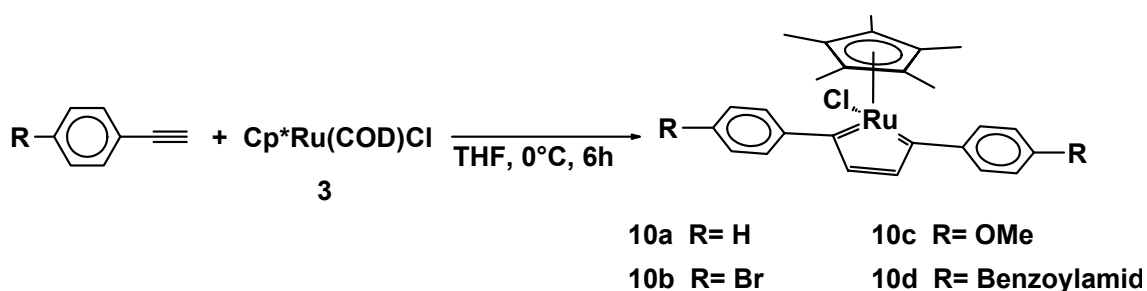


Abbildung 19: Darstellung der Chloro-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-triene **10** aus verschiedenen Phenylacetylenen und Cp*Ru(COD)Cl **3**.

3.4.1 Umsetzung von Cp*Ru(COD)Cl **3** mit Phenylacetylen

Phenylacetylen wird im 5-fachen Überschuss (um das Reaktionsgleichgewicht auf die rechte Seite zu verschieben) mit **3** in THF bei 0°C in 6 Stunden zu

Chloro-2,5-bis-phenyl-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien **10a** in 80% Ausbeute (bezogen auf Cp*Ru(COD)Cl) umgesetzt (Abbildung 19).

Die Verbindung wird durch ^1H -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-Spektroskopie sowie ESI-MS und Elementaranalyse charakterisiert.

Einkristalle für die Röntgenstrukturbestimmung von **10a** werden durch Lagern einer mit Hexan überschichteten Lösung von **10a** in CH_2Cl_2 bei -30°C innerhalb einer Woche erhalten. **10a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit einem halben Molekül **10a** in der kristallographisch unabhängigen Einheit der Elementarzelle [27]. Die zweite Molekülhälfte wird durch eine Spiegelebene erzeugt, die durch die Atome Cl, Ru, C11, C14 verläuft (Anhang).

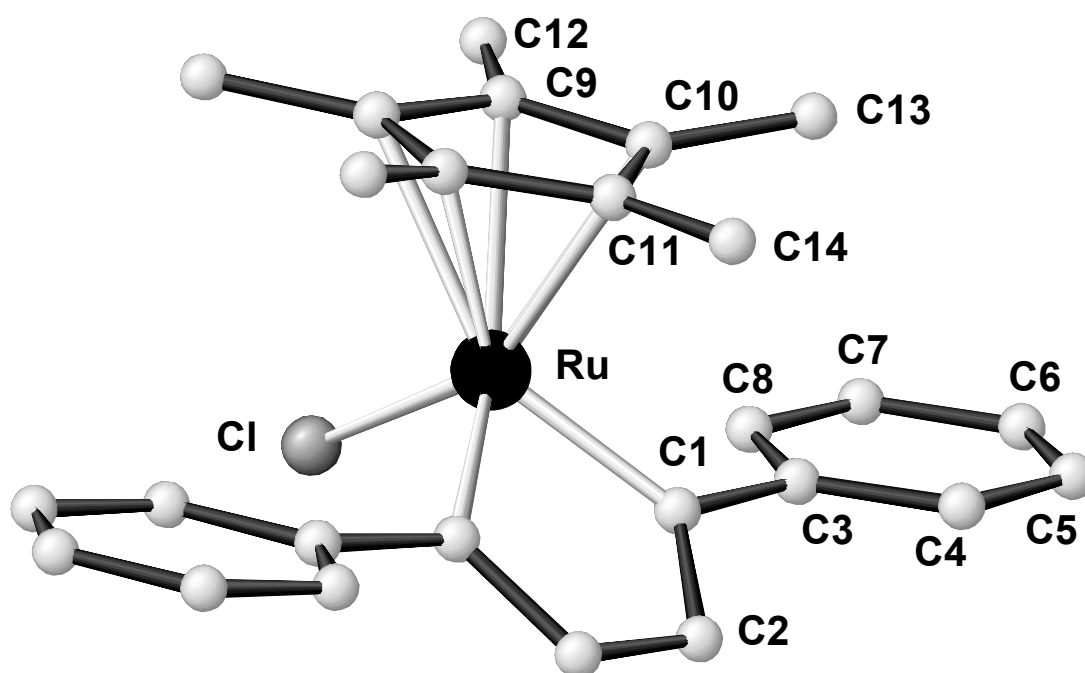


Abbildung 20: Struktur von Chloro-2,5-bis-phenyl-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien **10a** im Kristall.

Die Koordination des Rutheniumzentrums in **10a** kann als verzerrter Tetraeder aufgefasst werden, wenn der Cp-Ring auf seinen Schwerpunkt reduziert wird. Der Cp-Ring ist nicht symmetrisch zu dem Ru-Atom koordiniert, wie an den

unterschiedlichen Cp*-Ringkohlenstoff-Ruthenium-Bindungsabständen zu sehen ist. Sie liegen im Bereich von 219 bis 235 pm (Tabelle 1). Im Cyclopentatrienring werden Ru-C-Bindungslängen von 197 pm gefunden, welche Ru-C-Doppelbindungen entsprechen (Tabelle 1) [28]. Die Kupplung von zwei Molekülen Phenylacetylen führt zur Ausbildung einer neuen Bindung, die mit einer Bindungslänge von 137 pm (Tabelle 1) Doppelbindungscharakter aufweist. Die C-C-Bindungsabstände zwischen den C-Atomen der ehemaligen Acetylene sind aufgeweitet und liegen nun mit 140 pm im Bereich von Doppelbindungen (Tabelle 1). Alle Kohlenstoffatome der vorherigen Acetyleneinheiten zeigen sp²-Hybridisierung. Die Kupplung von zwei Acetyleneinheiten führt zur Ausbildung einer neuen C=C-Doppelbindung und einem Wechsel in der Hybridisierung aller sp-C-Atome der Acetylene. Aufgrund des konjugierten Systems sind die Bindungsabstände zwischen dem C3-Atom des Phenylrings und dem C1-Atom des Ruthenacyclopentatriens für C-C-Einfachbindungen relativ kurz, der Abstand beträgt 147 pm (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) für 10a

Ru–Cl	236.5(2)	C1–Ru–C1a	78.9(3)
Ru–C1	196.9(4)	C1–Ru–Cl	102.7(1)
Ru–C9	235.1(4)	Cp–Ru–Cl	120.8
Ru–C10	229.2(4)	Cp–Ru–C1	121.5
Ru–C11	219.6(6)	C2–C1–C3	119.5(4)
C1–C2	140.2(7)	C2–C1–Ru	116.6(4)
C1–C3	147.3(7)	C3–C1–Ru	123.8(4)
C2–C2a	137(1)	C2a–C2–C1	113.7(3)

Standardabweichung in Klammern. Das Suffix a bezeichnet ein Atom, welches symmetrieäquivalent ist zu einem Atom ohne Suffix. Cp symbolisiert das Zentrum des an das Ruthenium koordinierten Cp-Rings.

Diese röntgenstrukturellen Befunde spiegeln sich in den ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten wider. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR liegen die Resonanzen für die Carben-C-Atome bei 263 ppm, eine für Rutheniumcarbenverbindungen typische Verschiebung [17]. Die Resonanzsignale der β -C-Atome des Carbens erscheinen bei 155 ppm.

Im ^1H -NMR liefern die beiden β -ständigen Protonen des Ru-Cyclus als Resonanzsignal ein Singulett bei 7.2 ppm.

Lässt man überschüssiges Phenylacetylen länger bei RT in THF mit **3** reagieren, so wird der kationische Sandwichkomplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-1,2,4-triphenylbenzol})]^+\text{Cl}^-$, **11** $^+\text{Cl}^-$ gebildet (Abbildung 21).

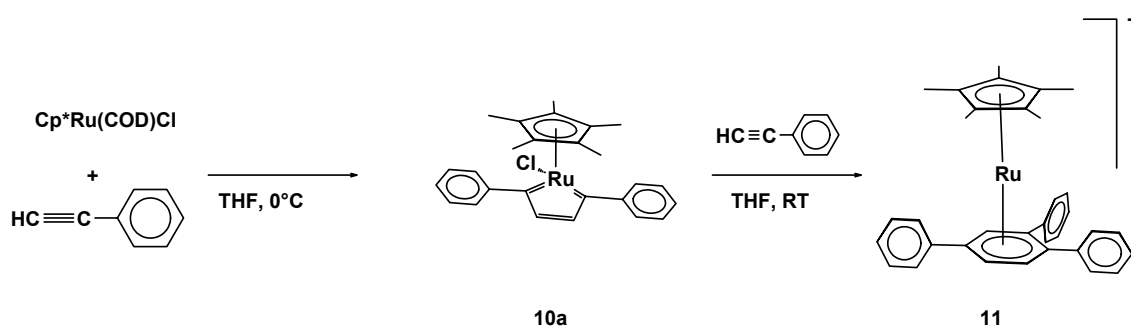


Abbildung 21: Das Ruthenacyclopentatrien **10a** fungiert als Zwischenprodukt bei der Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen

Als Gegenion fungiert ein Chlorid, welches die Koordinationssphäre des Rutheniums verlassen hat. Einkristalle von **11** $^+\text{Cl}^-$ werden durch Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung des Komplexes mit Hexan bei -30°C während 2 Wochen erhalten. **11** $^+\text{Cl}^-$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ mit einem Molekül CH_2Cl_2 pro Einheit (Anhang). Die Koordination der beiden Ringsysteme ist nahezu ideal, der Winkel, der von den beiden Ringschwerpunkten am Ru-Zentrum gebildet wird, liegt nahe bei 180° . Dies findet sich in der fast vollständigen Koplanarität der beiden Ringe wieder (Tabelle 2). Da der Phenylring grösser als der Cp-Ring ist, befindet sich sein Zentrum näher am Rutheniumatom als das Zentrum des Cp-Rings, auch wenn die Ru-C-

Bindungsabstände für die Cp-C-Atome kleiner sind, als die entsprechenden Ru-C-Bindungsabstände des Phenylrings (Tabelle 2). Dieses Verhalten ist typisch für solche Systeme [19, 29].

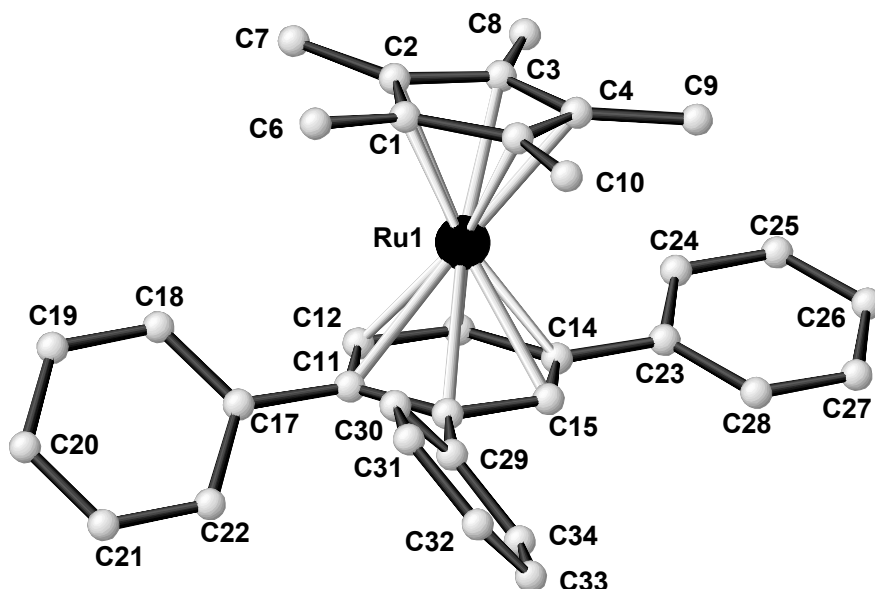


Abbildung 22: Ansicht der Molekülstruktur des Komplexkations $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-1,2,4-triphenylbenzol})]^+$, **11**, im Kristall

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) für **11***Cl

Längen:	
Ru–C(Cp)	218.0(2) bis 220.3(2)
Ru–C(Ph)	220.5(2) bis 226.8(2)
Ru–Cp-Zentrum	182.0
Ru–Ph-Zentrum	171.8
Winkel:	
Ph-Zentrum–Ru–Cp-Zentrum	176.9
Ph-Ebene zu Cp-Ebene	4.6

Standardabweichung in Klammern

Die bisher erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass sich Phenylacetylen von den untersuchten Acetylenen am besten für den Aufbau von monomeren Ruthenacyclopentatrieneinheiten eignet. Das aus Phenylacetylen dargestellte Ruthenacyclopentatrien ist in guten Ausbeuten zugänglich und stabil, da es durch die Phenylringe elektronisch stabilisiert wird. Die Derivate des Phenylacetylens sollten also ebenfalls geeignet sein, Ruthenacyclen aufzubauen. Bei der Wahl geeigneter Substituenten an den Phenylringen sollten sich die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften gezielt einstellen lassen, zudem sollten sich je nach Substituent verschiedene Wege zum Aufbau polymerer Systeme öffnen.

3.4.2 Umsetzung von *p*-Bromphenylacetylen **12 mit $Cp^*Ru(COD)Cl$ **3****

Bei der Umsetzung von *p*-Bromphenylacetylen mit $Cp^*Ru(COD)Cl$ werden zwei Ziele verfolgt. Erstens werden mit den *p*-Bromsubstituenten reaktive Zentren in das Zielmolekül eingeführt, an denen weiterführende Reaktionen – in diesem Falle die Sonogashira-Kupplung zur Polymerisation – durchgeführt werden können. Zweitens lässt sich beobachten, welche chemischen Auswirkungen *p*-Substituenten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften auf das Ruthenacyclopentatrien haben.

p-Bromphenylacetylen **12** reagiert mit **3** in THF bei 0°C in 6 Stunden zu Chloro-2,5-bis-(*p*-Bromphenyl)- Cp^* Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien **10b**. Die Ausbeute liegt nach Aufarbeitung durch Waschen mit kaltem (0°C) Hexan und Chromatographie über eine trockeneisgekühlte Säule mit silanisiertem Kieselgel und CH_2Cl_2 als Laufmittel bei 20%. Die analytischen Daten bestätigen den Aufbau von **10b**.

An den 1H -NMR-Spektren des Rohprodukts lässt sich ablesen, dass die Reaktion zwar unvollständig verläuft, wird jedoch die Reaktionszeit verlängert,

so führt das nicht zu höheren Ausbeuten des Cyclopentatriens, sondern es werden Neben- und Folgeprodukte erhalten, die bisher nicht identifiziert werden konnten. Das Produkt ist luftempfindlich und in Lösung auch temperaturempfindlich, ^1H -NMR-Messungen zeigen, dass sich **10b** bereits innerhalb von 20 min bei RT stark zersetzt.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (-30°C) ist das Resonanzsignal der Carbenkohlenstoffe bei 258 ppm zu finden.

Die Cyclopentatrienprotonen liefern im ^1H -NMR-Spektrum (-30°C) als Resonanzsignal ein Singulett bei 7.16 ppm.

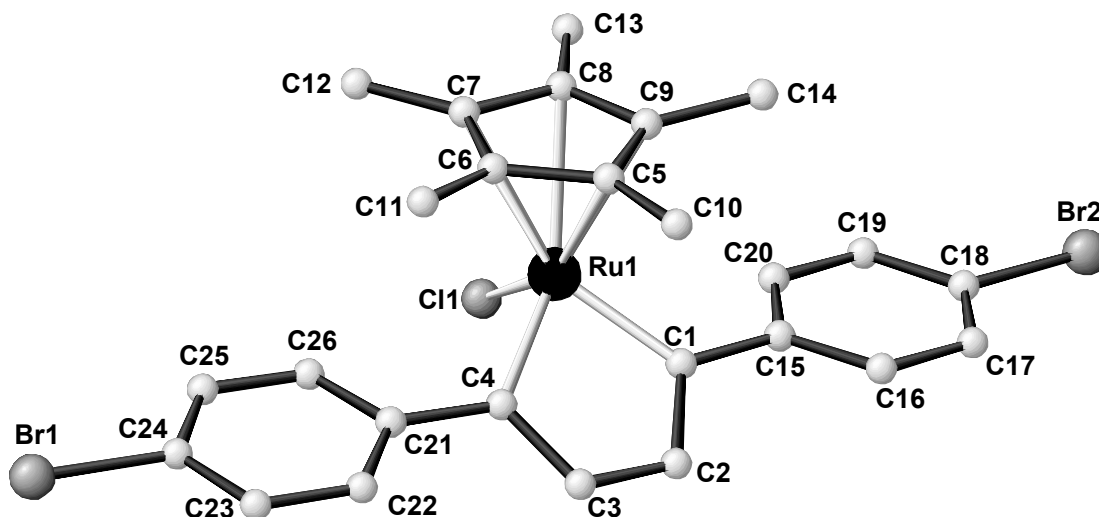


Abbildung 23: Struktur von 2,5-bis-(4-Bromphenyl)-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien-chlorid **10b** im Kristall

Einkristalle von **10b** werden durch Lagern einer CHCl_3 -Lösung bei -80°C innerhalb von 14 Tagen erhalten. **10b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit einem halben Molekül Brombenzol als Zersetzungsprodukt pro Einheit (Anhang).

Die strukturellen Eigenschaften ähneln denen des Komplexes **10a** (Abbildung 23). Die Koordination des Cp-Rings ist nicht symmetrisch, die Bindungen der dem Cyclopentatrien gegenüber liegenden C-Atome zum Rutheniumzentrum

sind mit 238 und 235 pm länger als die entsprechenden Ru-C-Bindungslängen der über dem Cyclopentatrien liegenden C-Atome von 227 pm, 226 pm und 219 pm zum Ru-Zentrum (Tabelle 3). Die Kupplung der p-Bromphenylacetylene führt zur Ausbildung einer neuen C=C-Bindung, die mit einem Bindungsabstand von 132 pm Doppelbindungscharakter aufweist (Tabelle 3). Die C≡C-Bindungsabstände der früheren Acetylene sind aufgeweitet auf 145 pm und liegen damit zwischen den Abständen einer C-C-Einfach- und einer C=C-Doppelbindung [17, 19, 27]; die C-Atome zeigen alle sp²-Hybridisierung.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) von 10b

Ru1-C1	194.6(8)	C1-Ru1-C4	79.5(4)
Ru1-C2	289.1(8)	C1-Ru1-C5	95.6(3)
Ru1-C4	196.7(8)	C4-Ru1-C5	102.4(3)
Ru1-Cl1	235.6(2)	Cl1-Ru1-C8	94.6(2)
Ru1-C5	219.4(4)	Cl1-Ru1-C7	97.1(2)
Ru1-C6	226.5(9)	C2-C1-C15	119.1(8)
Ru1-C7	238.4(8)	C2-C1-Ru1	115.9(6)
Ru1-C8	235.8(8)	C15-C1-Ru1	124.9(36)
Ru1-C9	227.4(8)	C3-C2-C1	113.5(7)
C1-C2	145.0(10)	C2-C3-C4	114.6(8)
C2-C3	132.9(11)	C3-C4-C21	120.0(7)
C3-C4	142.7(11)	C3-C4-Ru1	115.6(7)
C1-C15	145.9(11)	C21-C4-Ru1	124.4(6)
C4-C21	146.6(11)		
C24-Br1	189.7(9)		
C18-Br2	190.3(9)		

Standardabweichungen in Klammern

Im ESI-MS befindet sich der Molekülonen-Peak der Verbindung **10b** mit der für Ruthenium-, Chlor- sowie Brom-haltigen Verbindungen typischen

Isotopenverteilung bei $m/z = 631$. Zusätzlich wird der Peak für M-Cl bei $m/z = 597$ identifiziert.

Aus einer CH_2Cl_2 -Lösung von **10b** konnten ebenfalls Einkristalle erhalten werden, deren vorläufige Ergebnisse einer Strukturanalyse in Abbildung 24 dargestellt sind.

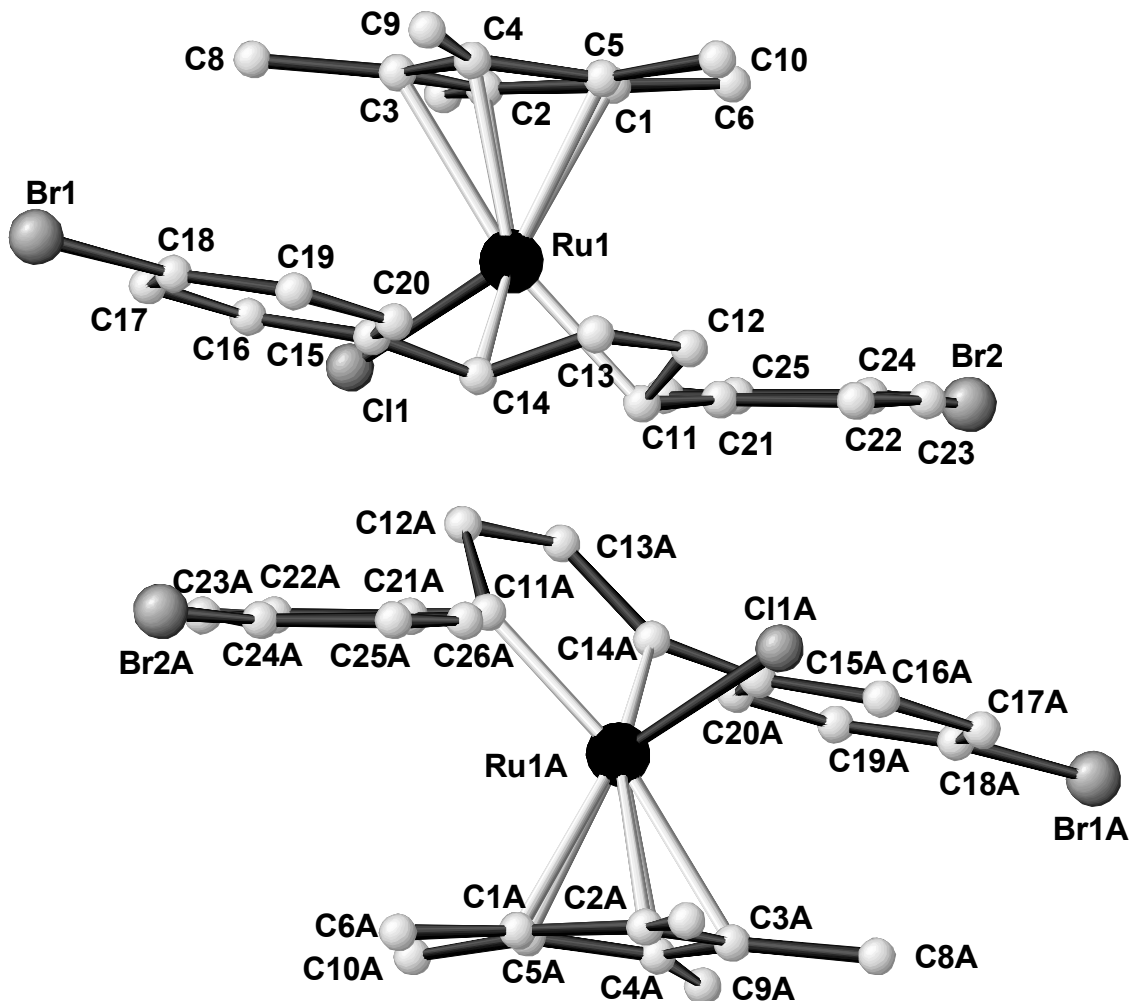


Abbildung 24: Packung von **10b** im Kristall. Für die Kristallisation wird in diesem Fall CH_2Cl_2 verwendet. Deutlich zu sehen ist die Briefumschlag-ähnliche Faltung des oberen Ruthenacyclopentatrienmoleküls.

Bei einem Vergleich der Winkel von C5-Ru1-C12 mit C5A-Ru1A-C12A lässt sich feststellen (Tabelle 4), dass der Winkel um ca 28° differiert, gleiches gilt für die Winkel, die von C5-Ru1-C13 und C5A-Ru1A-C13A gebildet werden.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) von 10b im Kristall:

Ru1-C14	203.8(12)	C5-Ru1-C14	115.0(5)
Ru1-C13	216.0(2)	C5-Ru1-C13	87.2(7)
Ru1-C11	204.4(12)	C5-Ru1-C12	85.2(8)
Ru1-C12	222.0(2)	C5-Ru1-C11	112.2(5)
C14-C13	133.0(2)	C5A-Ru1A-C14A	115.0
C12-C13	142.0(3)	C5A-Ru1A-C13A	114.5
C11-C12	134.0(3)	C5A-Ru1A-C12A	113.6
Ru1A-C14A	203.8	C5A-Ru1A-C11A	112.2
Ru1-C3	232.5(12)	C13-C14-C15	119.8
Ru1-C4	232.0(13)	C12-C11-C21	118.2
Ru1-C5	219.3(14)	C12A-C11A-C21A	124.8
Ru1-C1	233.0(12)	C13A-C14A-C15A	121.1
Ru1-C2	232.7(11)	C13-C14-C12A	116.7
Ru1A-C1A	233.0	C12-C11-C13A	120.2
Ru1A-C5A	219.3	C14A-C13A-C11	107.4
Ru1A-C2A	232.6	C11A-C12A-C14	103.7
Ru1A-C4A	232.0		
Ru1A-C3A	232.5		
Ru1A-C12A	302.7		
Ru1A-C13A	302.5		
C12A-C14	170.2		
C13A-C11	169.1		

Standardabweichung in Klammern

Deutlich zu sehen ist die Abwinkelung und damit verbundene Bindungsverkürzung im oberen der Moleküle in Abbildung 24. Der Abstand von Ru1 zu C12 im oberen Molekül ist auf 222 pm verkürzt (Tabelle 4), so dass an dieser Stelle eine π -Wechselwirkung zwischen der Doppelbindung und dem Ruthenium stattfinden kann. Der Abstand von Ru1A zu C12A beträgt 302 nm (Tabelle 4). Dieser Abstand ist grösser als der entsprechende Abstand Ru-C12 des aus CHCl_3 auskristallisierten **10b** (Tabelle 3, Abbildung 23).

Die Abstände von Ru1 zu C11 / C14 und Ru1A zu C11A / C14A haben sich vergrößert (Tabelle 4). Die Ru=C-Abstände Ru-C11 / C14 werden mit ~ 204 pm länger als typisch für ein Ruthenacyclopentatrien bestimmt (Tabelle 4), was an der Überlagerung zweier Bindungsformen liegt (Abbildung 24). Wahrscheinlich sind die Abstände von Ru1 zu den Carbenkohlenstoffen deutlich länger als der gemessene Wert, und die Abstände von Ru1A zu den entsprechenden Carbenkohlenstoffen deutlich kürzer (Abbildung 24). Der Datensatz der Strukturanalyse ist zur Zeit noch unvollständig, daher können keine präziseren Aussagen gemacht werden. Dieser größere Bindungsabstand hat seine Ursache in der Briefumschlag-ähnlichen Faltung des Ruthenacyclopentatriens und der daher vergleichsweise stärkeren Abwinkelung des Ru1-Atoms aus der Ebene der Kohlenstoffatome als im Molekül1A (Abbildung 24). Diese starke Abwinkelung kann auf Packungseffekte im Kristall zurückgeführt werden, da das Lösungsmittel CH_2Cl_2 in den Kristall eingebaut wird. Die stärkere Abwinkelung im Ruthenacyclopentatrien hat zur Folge, dass die Metallorbitale jetzt schlechter mit den entsprechenden Orbitalen der Carben-Kohlenstoffe überlappen und sich daher der Bindungsabstand vergrößert.

Dies ist der erste kristallographische Nachweis eines gewinkelten Ruthenacyclopentatriens. Die zu überwindende Energiebarriere muss niedrig sein, da sie durch Kristallpackungseffekte aufgebracht werden kann, das heißt, dass es eine mögliche reaktive Form der Verbindung ist.

3.4.3 Umsetzung von *p*-Methoxyphenylacetylen mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3**

Im Gegensatz zu Brom ist die Methoxygruppe ein Substituent, der als Elektronendonator wirkt. Ruthenacyclopentatriene aus *p*-Methoxyphenylacetylen sollten daher gegenüber den Verbindungen **10a** und **10b** veränderte chemische (und elektrochemische) Eigenschaften besitzen. Zudem wird im Polymer durch die Einführung von Methoxygruppen eine bessere Löslichkeit erwartet, daher dienen Ruthenacyclopentatriene mit Methoxygruppen am Phenylring auch als Modellsubstanzen für das entsprechende Polymer.

Die Umsetzung von *p*-Methoxyphenylacetylen mit **3** in THF bei 0°C über 6 Stunden liefert das Chloro-2,5-bis-(*p*-Methoxyphenyl)- $\text{Cp}^*\text{Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien}$ **10c** in 90% Ausbeute (bezogen auf $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$) nach der Aufarbeitung.

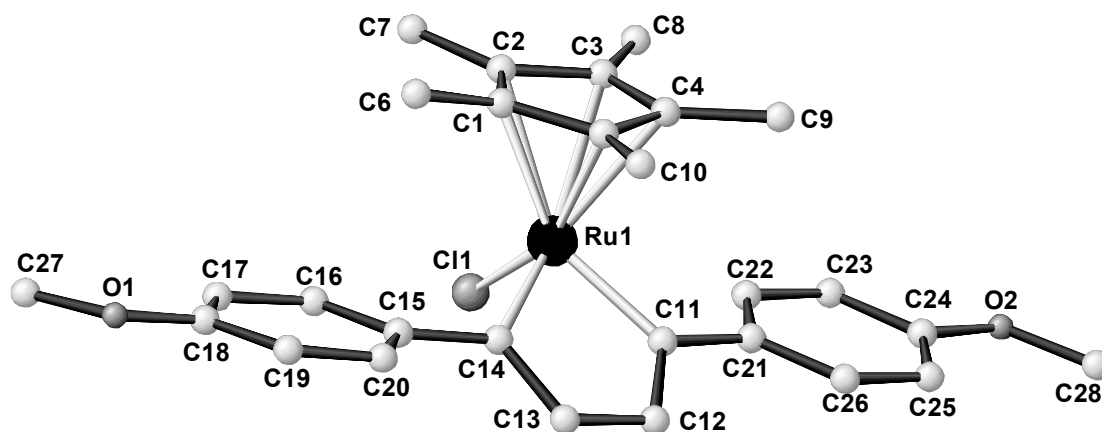


Abbildung 25: Struktur von 2,5-bis-(4-Methoxyphenyl)- $\text{Cp}^*\text{Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien}$ **10c** im Kristall.

Der Komplex ist als Feststoff an Luft stabil und in Lösung temperaturbeständig. Der Molekulaufbau wird durch die spektroskopischen Daten bestätigt.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch Übersichten einer Lösung in CH₂Cl₂ mit THF und Pentan während 2 Wochen bei –80°C gewonnen.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) von 10c

Ru1-C1	229.2(2)	C11-Ru1-C14	79.49(8)
Ru1-C2	236.4(2)	C11-Ru1-C5	101.52(8)
Ru1-C3	237.8(2)	C14-Ru1-C5	94.53(8)
Ru1-C4	229.9(2)	C11-Ru1-C2	95.96(5)
Ru1-C5	219.7(2)	C18-O1-C27	118.7(2)
Ru1-C11	236.64(5)	C24-O2-C28	116.7(2)
Ru1-C11	196.8(2)	C12-C11-Ru1	116.1(1)
Ru1-C14	196.4(2)	C13-C12-C11	113.6(2)
C11-C12	142.9(3)	C12-C13-C14	113.8(2)
C12-C13	136.7(3)	C13-C14-C15	118.9(2)
C13-C14	142.6(3)	C13-C14-Ru1	116.3(1)
C11-C21	146.3(3)	C15-C14-Ru1	124.7(1)
C14-C15	146.5(3)		
O1-C18	136.7(3)		
O1-C27	142.2(3)		
O2-C25	136.8(2)		
O2-C28	143.0(3)		

Standardabweichungen in Klammern

Die Cp*-Einheit ist auch in diesem Fall unsymmetrisch an das Rutheniumzentrum koordiniert, die Bindungslängen vom Rutheniumzentrum zu den Cp*-Ringkohlenstoffen auf der dem Cyclopentatrien abgewandten Seite betragen 236 und 237 pm (Tabelle 5). Der Bindungsabstand vom Ruthenium zu dem Cp*-Ringkohlenstoff auf der dem Cyclopentatrien zugewandten Seite beträgt 219 pm (Tabelle 5). Diese Befunde sind konsistent mit denen der

Ruthenacyclopentatriene **10a**, **10b** (Tabelle 1, Tabelle 3) (Abbildung 25) und der Literatur [17,27].

Die Bindungslängen vom Ru-Zentrum zu den Carben-Kohlenstoffen betragen 194 pm und entsprechen Metall-Kohlenstoff- Doppelbindungsabständen (Tabelle 5) [30]. Die Dreifachbindungen der ehemaligen Acetylene sind in Doppelbindungen mit Bindungslängen um 142 pm umgewandelt (Tabelle 5), womit sich auch die Hybridisierung der C-Atome von sp zu sp^2 geändert hat.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Abbildung 26) von **10c** liefern die Carbenkohlenstoffe bei 262 ppm ein Resonanzsignal, und bei 157 ppm ist das Resonanzsignal für die β -C-Atome des Cyclopentatriens zu finden. Die Resonanzsignale für die Cp*-Ringkohlenstoffe erscheinen bei 107 ppm.

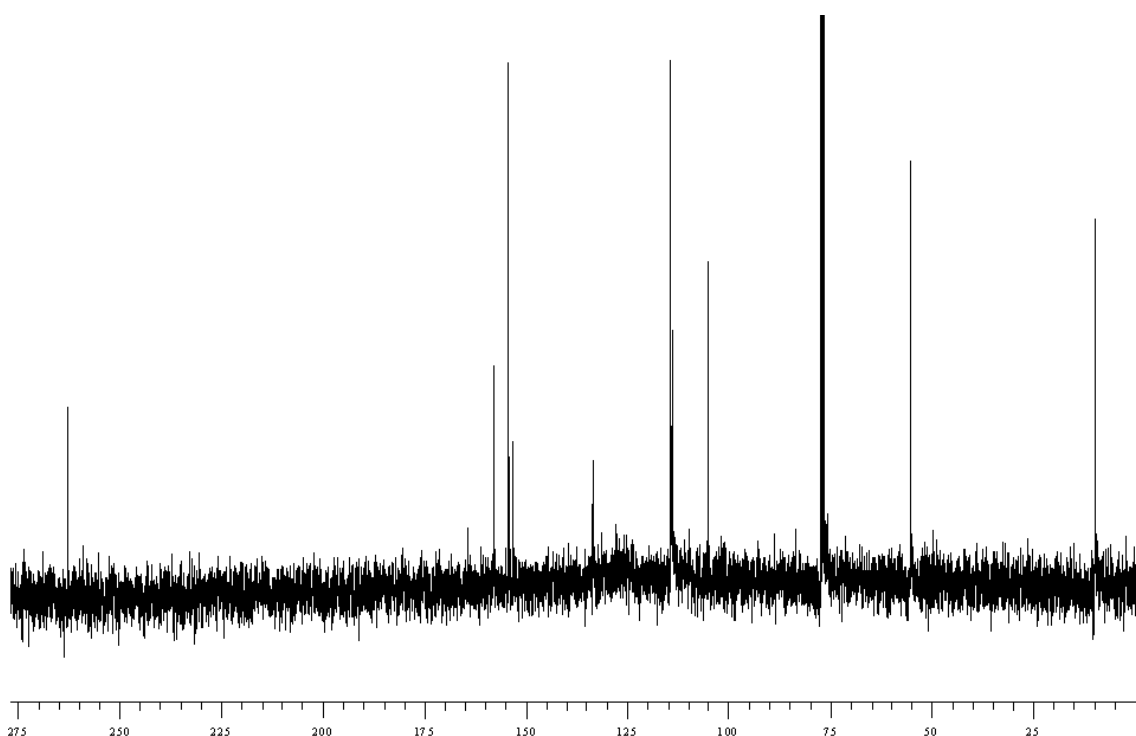


Abbildung 26: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR des Ruthenacyclopentatriens **10c**.

Das Resonanzsignal für die Protonen im Cyclopentatrienring erscheint im ^1H -NMR bei 7.4 ppm (Abbildung 27). Bei 3.7 ppm liefert die Methoxygruppe ein

Resonanzsignal in Form eines Singulett, und bei 1.2 ppm ist das ebenfalls als Singulett auftretende Resonanzsignal für die Cp*-Methylprotonen zu sehen.

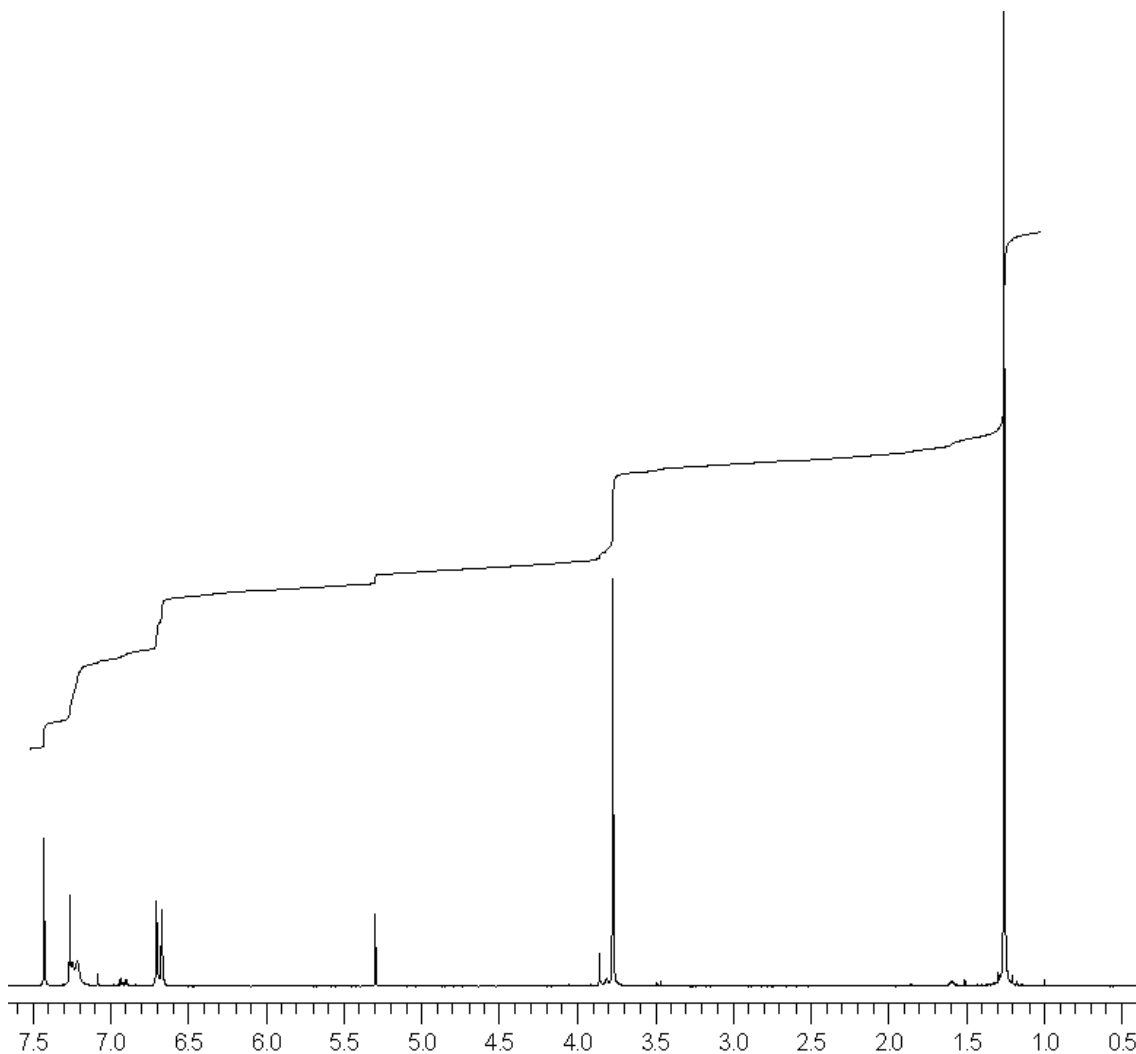


Abbildung 27: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Ruthenacyclopentatriens 10c.

Im IR-Spektrum von **10c** können die für Aryl-Alkyl-Ether charakteristischen C-O-C-Absorptionen (Abbildung 28) gut ausgeprägt bei 1251 und 1020 cm⁻¹ beobachtet werden.

Ebenso ist die für Anisolverbindungen typische ν_{CH} -Absorption bei 2835 cm^{-1} zu sehen [31]. Die für monosubstituierte Acetylene charakteristischen Absorptionen bei 3300 und 2100 cm^{-1} hingegen werden nicht mehr beobachtet.

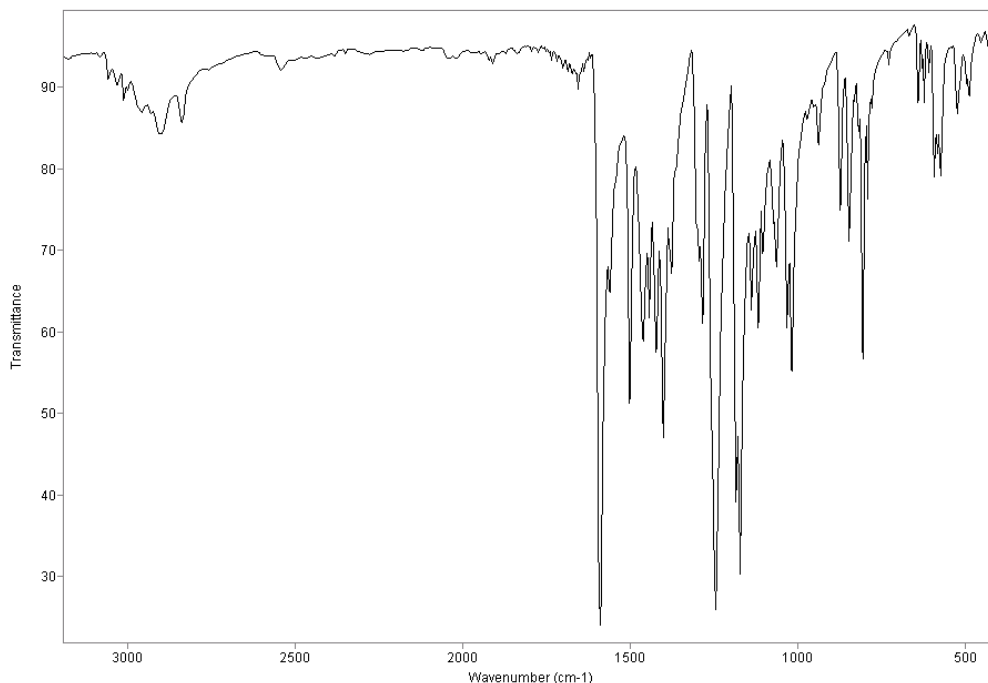


Abbildung 28: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum des Ruthenacyclopentatriens **10c**

3.4.4 Umsetzung von *p*-Aminophenylacetylen **1 und *N*-(*p*-Phenylacetylen)butyramid **2a** mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3****

p-Aminophenylacetylen **1** bzw. *N*-(*p*-Phenylacetylen)butyramid **2** werden als Vorstufen des Diamido- α,ω -Bisacetylens **2d** mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3** umgesetzt, um Informationen darüber zu erhalten, welche spektroskopischen und chemischen Eigenschaften von einem polymeren Ruthenacyclopentatrien mit

Amido-Spacern zu erwarten sind. p-Aminophenylacetylen **1** besitzt ähnliche Elektronendonoreigenschaften und sollte sich im Komplex ähnlich wie das oben beschriebene p-Methoxyphenylacetylen verhalten. Zudem wäre das entsprechende Ruthenacyclopentatrien durch die beiden Aminofunktionen geeignet, als Monomer in einer Polymerisation mit einem passenden Säurederivat wie Oxalyldichlorid oder Phthaloyldichlorid eingesetzt zu werden. p-Aminophenylacetylen **1** wird mit **3** in THF bei 0°C für 4.5 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan und Ether gewaschen. Zurückblieb ein grünschwarzer Rückstand, aus dem sich keine definierbare Rutheniumverbindung isolieren lässt. In den vereinten Waschlösungen wird nach Entfernen der Lösungsmittel nicht umgesetztes p-Aminophenylacetylen und Cp*Ru(COD)Cl gefunden, welche im Verhältnis 1:1 vorlagen.

Da die Produkte der Umsetzung mit p-Aminophenylacetylen nicht isolierbar waren, wird das Rohproduktgemisch massenspektroskopisch untersucht. Im ESI-MS zeigt sich ein Signal bei $m/z = 462$, das einem Hydroaminierungsprodukt (Abbildung 29) des Cp*Ru(COD)Cl **3** zugeordnet werden kann. **1** könnte mit dem COD-Fragment aus **3** in einer Hydroaminierungsreaktion [32] reagiert haben, ohne dass das Produkt anschließend abgespalten wird. Bisher konnte diese Verbindung nicht isoliert werden. Der Reaktionsmechanismus der Hydroaminierung ist bis dato nicht vollständig geklärt [32].

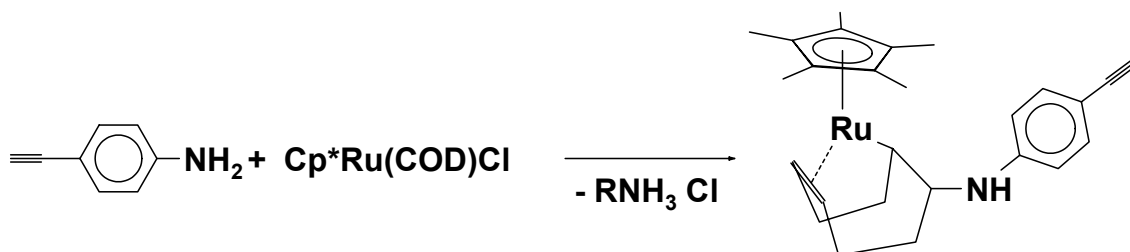


Abbildung 29: Mögliches Produkt aus der Hydroaminierungsreaktion von **1** mit Cp*Ru(COD)Cl **3**.

Die Umsetzung von *p*-Butyrylamido-phenylacetylen **2a** mit Cp*Ru(COD)Cl **3** in THF bei 0°C über 6 h führte zu einem Produktgemisch, das keine isolierbaren Verbindungen enthielt.

Bei den bisher eingesetzten Amin- und Amid-Derivaten **1** und **2a** handelt es sich um sekundäre Stickstoffverbindungen, die durch ihre Substituenten reaktiv genug sind, um mit dem Olefin im Cp*Ru(COD)Cl **3**, vermutlich in einer Hydroaminierungsreaktion, zu reagieren.

3.4.5 Umsetzung von *p*-Benzoylamidophenylacetylen **2b** mit Cp*Ru(COD)Cl **3**

Im *p*-Benzoylamidophenylacetylen **2b** ist die Amidofunktion durch den zusätzlichen sterisch anspruchsvollen Phenylring räumlich gut abgeschirmt, so dass eine Reaktion am Amid wie bei den Derivaten **1** und **2a** nicht zu erwarten ist. Hinzu kommt, dass das damit synthetisierte Ruthenacyclopentatrien als Modellsubstanz für das entsprechende mit Phthaloyldiamido-di(*p*-phenylacetylen) synthetisierte polymere Ruthenacyclopentatrien dienen kann.

Die Umsetzung von *p*-Benzoylamidophenylacetylen **2b** mit **3** in CH₂Cl₂ bei 0°C für 6 Stunden ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels und flüchtiger Bestandteile im Vakuum einen festen Rückstand, der erst mit Ether, dann mit wenig CHCl₃ gewaschen wird. Das als feinkristallines Pulver anfallende Produkt Chloro-2,5-bis-(*p*-Benzoylamidophenyl)-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien **10d** ist im Gegensatz zu den anderen Ruthenacyclopentatrienen **10** nicht in Chloroform, sondern THF löslich, deshalb wird die NMR-Spektren mit D₈-THF als Lösungsmittel aufgenommen.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch Lagern einer mit Pentan überschichteten THF-Lösung von **10d** bei -80°C innerhalb von 4 Wochen erhalten. Der Aufbau der Verbindung konnte durch eine

Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden und wird durch die spektroskopischen Daten bestätigt.

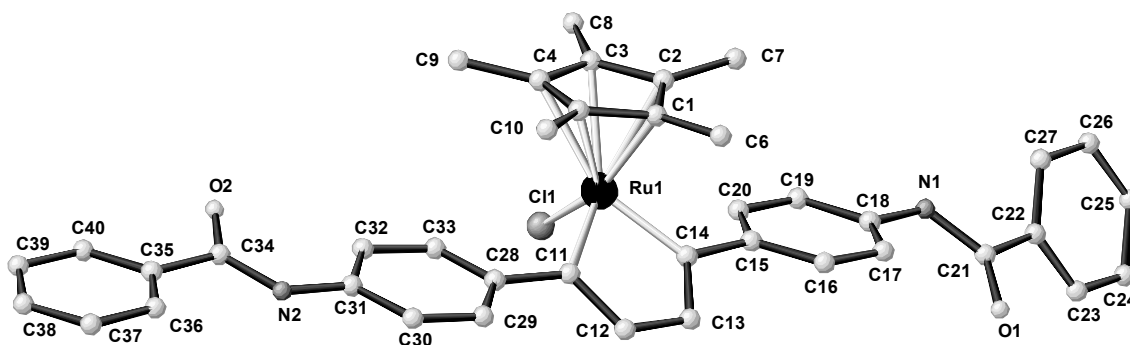


Abbildung 30: Struktur von Chloro-2,5-bis-(p-Benzoylamdiophenyl)-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien **10d** im Kristall

Tabelle 6: Verdrillungswinkel [°] der Ringe zueinander im Molekül **10d** im Kristall

E1-E2	34°
E2-E3	60°
E1-E3	31°
E1-E4	28°
E2-E4	6°
E3-E4	55°
E1-E5	32°
E2-E5	7.7°
E4-E5	6°

E2 (C15-C20); E3 (C22-C27); E4 (C28-C33); E5 (C35-C40); E1 (CRu1, C11-C14).

10d kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit einem Molekül THF pro unabhängiger Einheit der Elementarzelle (Anhang).

In Tabelle 6 sind die Verdrillungswinkel der Ebenen der aromatischen Ringsysteme zueinander aufgeführt. Die Ebenen werden den Ringen nach aufsteigenden Atomnummern zugeordnet, wobei Ebene 1 vom Ruthenacyclus gebildet wird (Tabelle 6).

Diese Verdrillungswinkel sind in der Regel klein, lediglich Ebene 3 ist im Vergleich zu den anderen Ebenen stärker verdreht. Durch die Parallelität der Ebenen besteht die Möglichkeit, ein ausgedehntes konjugiertes System zu bilden, was in einer polymeren Struktur eine weiträumige Delokalisierung der Elektronen begünstigt und damit die Möglichkeit zur elektrischen Leitfähigkeit.

Die Bindungsabstände der Carben-Kohlenstoffe zum Rutheniumzentrum betragen in **10d** 197 pm (Tabelle 7) und liegen damit im Bereich für Ruthenium-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Die Bindungsabstände zwischen den ehemaligen Acetylen-Kohlenstoffen sind auf 144 pm aufgeweitet (Tabelle 7).

Die durch die Kupplung der beiden Acetyleneinheiten neu entstehende C-C-Bindung weist eine Länge von 137 pm auf und hat damit Doppelbindungscharakter (Tabelle 7). Der Cp*-Ring ist auch in diesem Fall unsymmetrisch koordiniert, die Ru-C-Bindungsabstände der dem Cyclopentatrien abgewandten Seite betragen 236 pm und sind damit deutlich länger als der Abstand von Rutheniumzentrum zu dem Cp*-C-Atom auf der dem Cyclopentatrien zugewandten Seite mit 216 pm (Tabelle 7).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum befindet sich das Resonanzsignal für die Carbenkohlenstoffe bei 261 ppm, die β -Kohlenstoffe des Cyclopentatriens geben zwei Signale bei 154.2 und 153.5 ppm. Die Carbonylkohlenstoffsignale des Benzoessäureamids sind bei 164 ppm zu finden.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) von **10d**

Ru1-C1	216.7(8)	C11-Ru1-C14	79.8(3)
Ru1-C2	230.3(8)	C11-Ru1-C1	104.3(3)
Ru1-C3	235.5(10)	C14-Ru1-C1	92.5(3)
Ru1-C4	234.1(8)	C11-Ru1-C3	96.1(2)
Ru1-C5	229.6(8)	C11-Ru1-C4	104.9(2)
Ru1-Cl1	238.8(2)	C11-Ru1-Cl1	100.6(2)
Ru1-C11	196.2(8)	C14-Ru1-Cl1	98.1(2)
Ru1-C14	196.5(8)	C12-C11-C28	120.1(7)
C11-C12	143.1(11)	C12-C11-Ru1	116.0(6)
C12-C13	136.4(11)	C13-C12-C11	114.0(8)
C13-C14	143.7(11)	C12-C13-C14	113.4(8)
C11-C28	145.4(10)	C13-C14-C15	119.1(7)
C14-C15	147.4(10)	C13-C14-Ru1	115.8(6)
C21-C22	152.4(12)	C15-C14-Ru1	124.9(6)
C34-C35	151.6(12)	C28-C11-Ru1	123.9(6)
O1-C21	124.6(9)		
O2-C34	122.6(10)		
N1-C21	135.8(10)		
N1-C18	140.9(10)		
N2-C34	134.4(11)		
N2-C31	140.3(9)		

Standardabweichungen in Klammern

Im $^1\text{H-NMR}$ ist das Resonanzsignal der zwei Protonen am Ruthenacyclopentatrien von denen der Phenylringe überdeckt. Ein breites Singulett für die Resonanz der Amidprotonen ist bei 9.51 ppm zu sehen.

Im IR-Spektrum ist die Absorption für die $\nu_{\text{N-H}}$ -Schwingung bei 3309 cm^{-1} sowie die Absorption für die Carbonylschwingung bei 1653 cm^{-1} zu sehen.

Im ESI-MS ist der Molekülionen-Peak bei $m/z = 715$ zu finden.

Wie erwartet fand bei der Umsetzung von **2d** mit Cp***Ru**(COD)Cl **3** keine Reaktion des Amids mit dem Olefin aus **3** statt. Da die Amidofunktion der Methoxygruppe vergleichbare Elektronendonoreigenschaften hat, ist das Ruthenacyclopentatrien **10d** ähnlich stabil wie **10c**, so ist es zum Beispiel als Feststoff an Luft handhabbar.

Die bisher erhaltenen Ergebnisse werden in der folgenden Diskussion vergleichend zusammengefasst und beurteilt.

3.5 Diskussion der Ruthenacyclopentatriene **10**

Die festgestellte Inaktivität von disubstituierten Acetylenen gegenüber **3** deckt sich mit den Ergebnissen, die K. Itoh et al. bei der Umsetzung disubstituierter Acetylene mit (Indenyl)Ru(PPh₃)₂Cl als Katalysator in der Acetylen-Alken-Metathese erhielt, wobei er die eingesetzten Acetylene zu 83-93% zurück bekam [9].

Die Umsetzung von Phenylacetylenen mit **3** führt zu den Ruthenacyclopentatrienen **10** (Abbildung 31). Die Ru-C-Bindungslängen der Carben-C-Atome zum Rutheniumzentrum der Ru-Cyclopentatriene **10** liegen sämtlich im Bereich um 194 pm und damit im Bereich von Ru-C-Doppelbindungslängen [17, 19]. Von C. S. Yi et. al. [11] wird über ein Ruthenacyclopentadien berichtet, in welchem die Ru-C-Bindungsabstände zwischen dem Rutheniumzentrum und den α -C-Atomen des Cyclopentadiens 205 bzw. 209 pm betragen, und damit deutlich länger sind.

Der Doppelbindungscharakter der Ru-C-Bindung kommt durch eine starke Rückbindung vom Rutheniumzentrum zu den beiden α -C-Atomen zustande, die formal als Carbene vorliegen. Diese starke Rückbindung schwächt den Elektronentransfer vom Ru-Zentrum zu dem gegenüberliegenden Teil des Cp*-Rings, daher werden diese Cp*-C-Ru-Bindungsabstände länger. Daraus resultiert letztendlich die unsymmetrische Koordination des Cp*-Rings. Diese Befunde sind typisch für alle hier vorgestellten oder publizierten Komplexe [17, 19] dieser Art.

Ein Vergleich von Cp*Ru-Komplexen mit verschiedenen Coliganden und Ruthenacyclopentatrienen untereinander illustriert den eindeutigen Zusammenhang der Ru-C(Cp)-Bindungsabstände mit dem Donor-Akzeptor-Charakter der Coliganden. Gute σ -Donorliganden bewirken kurze Ru-C(Cp)-Bindungen, während starke π -Akzeptorliganden für längere Ru-C(Cp)-Bindungen verantwortlich sind. So zeigt der Cp*Ru(η^2 -C₂H₄)(η^3 -C₃H₄-CH₃)-

Komplex einen Ru-C(Cp)-Bindungsabstand von 223.4 pm, während $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OH})_4$ einen Ru-C(Cp)-Bindungsabstand von 209 pm aufweist [33]. Die großen Ru-C(Cp)-Bindungsabstände der Ruthenacyclopentatriene zwischen 216 und 235 pm (Tabelle 1, Tabelle 3, Tabelle 5, Tabelle 7) weisen die Dicarbenliganden als ausgesprochene π -Akzeptoren aus, die demzufolge die Rückbindung vom Ruthenium zum Cp^* -Ring schwächen.

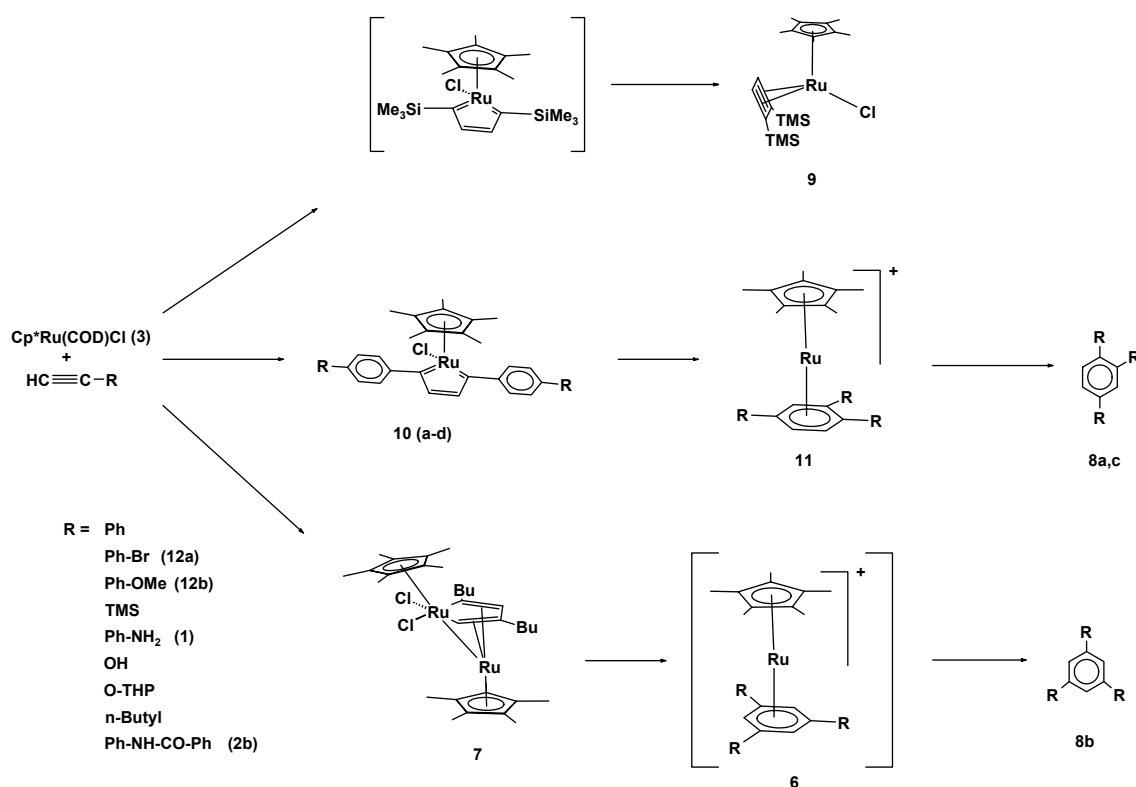


Abbildung 31: Mögliche Reaktionswege der Acetylene mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ und die jeweiligen Produkte in Abhängigkeit von den Substituenten.

Bei der Durchführung der Ruthenacyclopentatrien-Synthese mit Phenylacetylen als Edukt wird noch das Folgeprodukt aus der Reaktion des Ruthenacyclopentatriens **10a** mit einem weiteren Molekül Phenylacetylen isoliert: Es entstand ausschließlich der kationische Sandwich-Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-1,2,4-triphenylbenzol})]^+\text{Cl}^-$ **11⁺Cl⁻**, der als am Ru-Zentrum

koordinierten Liganden 1,2,4-Triphenylbenzol aus der Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen enthält (Abbildung 31). Der Sandwich-Komplex **11***Cl stellt ebenso wie die Ruthenacyclopentatriene ein Zwischenprodukt bei der Trimerisierung von Acetylenen zu 1,2,4-substituierten Benzolderivaten dar.

Es zeigt sich, dass die Propargylderivate als Acetylene mit Elektronendonorsubstituenten (Hammett-Konstante σ_p für -OH = -0.37; -OMe = -0.27; -OEt = -0.24) [34] eine im Vergleich zu Phenylacetylen deutlich höhere Reaktivität gegenüber Cp*Ru(COD)Cl **3** aufweisen. Die Weiterreaktion eines mit den Propargylderivaten gebildeten Ruthenacyclus mit einem weiteren Acetylen geht so schnell von statten, dass bei den Propargylderivaten kein Ruthenacyclopentatrien als Produkt isoliert werden kann, stattdessen werden die Benzolderivate **8a**, **b**, **c** erhalten (Abbildung 31).

In der Umsetzung mit 1-Hexin als Edukt fällt ein nicht trennbares Produktgemisch an, welches die Komplexe [Cp*Ruthenium(η^6 -1,2,4-tri-(n-Butyl)benzol)]⁺ **6a**, [Cp*Ruthenium(η^6 -1,3,5-tri-(n-Butyl)benzol)]⁺ **6b** und (Cp*)₂Ru₂Cl₂(η^2 : η^4 - μ^2 -dodeca 5,7-dien) **7** enthält (Abbildung 31). Diese werden aus dem Rohprodukt durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- sowie Massenspektroskopische Untersuchungen und Vergleich mit der Literatur [19] nachgewiesen. Die zweikernige Verbindung **7** bildet im Verlauf der Acetyltrimerisierung vermutlich eine Zwischenstufe auf dem Weg zu 1,3,5-substituierten Benzolderivaten.

Mit 2,6-Oktadiin entsteht bei der Umsetzung mit Cp*Ru(COD)Cl **3** ebenfalls ein nicht trennbares Produktgemisch, dessen NMR-spektroskopischen Daten aber Hinweise darauf liefern, dass unter anderem eine Cyclotrimerisierung des Acetylens stattfand.

Alkylsubstituierte Acetylene sind als Substrate in der Umsetzung mit Cp*Ru(COD)Cl **3** reaktiver als die Phenylacetylene, da mit ihnen keine Ruthenacyclopentatriene erhalten werden, sondern deren Folgeprodukte. Dass die Reaktion deutlich unselektiver verläuft, lässt sich daran ablesen, dass in den beiden Reaktionen, in denen alkylsubstituierte Acetylene eingesetzt werden, ein Produktgemisch mit drei oder mehr Komponenten erhalten wird.

Die Regioselektivität der Cyclotrimerisierung hängt von den Substituenten am Acetylen ab (Abbildung 31). Für die Cyclotrimerisierung von 1-Hexin wird keine Regioselektivität festgestellt, bei Propargylalkohol lag sie bei 84% für das 1,2,4-substituierte Benzol, mit Propargyl-THP-Ether wird nur das 1,2,4-substituierte Benzol nachgewiesen. Im Falle des 1-Hexins kann die Reaktion über zwei verschiedene Zwischenprodukte ablaufen, die parallel zueinander entstehen. Das 1,2,4-substituierte Benzol **8a, c** kann über einen Ruthenacyclopentatrien-Komplex entstehen, in dem es ausschließlich zu einer Kopf-Kopf-Verknüpfung der Acetylene kommt. Das symmetrisch substituierte 1,3,5-Benzol **8b** könnte über den dimeren Ruthenacyclopentadien-Komplex **7** gebildet werden, da es hier zu einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Acetylene kommt. Ein freier Chloro-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien-2,4-butyl-Komplex konnte nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise ist dieses unsymmetrisch substituierte Ru-Cyclopentatrien nur stabil, wenn ein zweites Cp*RuCl-Fragment an die Ru-Cyclopentatrieneinheit koordiniert ist.

Im Falle des Trimethylsilylacetylens lässt sich kein cyclischer Rutheniumkomplex isolieren, es entsteht Cp*Ru-(η^4 -Cyclobuta-1,3-dien-1,2-di(Trimethylsilyl))Cl **9**, der eine Kopf-Kopf-Verknüpfung der beiden ehemaligen Acetyleneinheiten aufweist (Abbildung 31). Dies weist darauf hin, dass ein Ru-Cyclopentatrien als Zwischenprodukt auftreten könnte, welches aber instabil ist und sich durch eine reduktive Eliminierung unter Ausbildung von **9** stabilisiert.

Wie die Ergebnisse zeigen, wird die Art der gebildeten Zwischenprodukte und deren Stabilität und damit die Regioselektivität der Kupplungsreaktion von den Substituenten des Acetylens beeinflusst. Diese bedingen über ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften die Reaktivität des Acetylens und damit auch die Produktverteilung in der Reaktion [35].

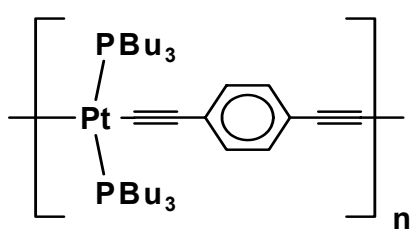
Die Resultate veranschaulichen ebenfalls, dass als Acetylenkomponente am besten Phenylacetylen und seine Derivate geeignet sind, um Ruthenacyclopentatriene gezielt zu synthetisieren, da von den untersuchten Acetylenen nur sie unter geeigneten Reaktionsbedingungen selektiv zu Ruthenacyclopentatrienen reagieren. Die Reaktivität bzw. Stabilität lässt sich

durch gezielte Variation der para-Substituenten am Phenylring steuern. Durch die Auswahl geeigneter para-Substituenten lassen sich Ruthenacyclopentatriene darstellen, die als Vorstufen und Modellverbindungen für polymere Verbindungen dienen können. Die Polymerreaktionen und ihre Ergebnisse werden im Folgenden geschildert.

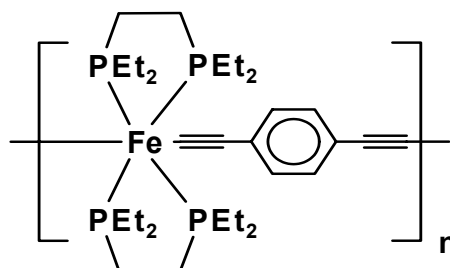
3.6 Polymerreaktionen von α,ω -Bisacetylenen und des Ruthenacyclopentatriens **10b** mit $Cp^*Ru(COD)Cl$

Die nun folgenden Ausführungen beschreiben die Umsetzungen des in Kapitel 3.1 vorgestellten N,N'-di(p-phenylacetylen)Oxalyldiamid **2d** sowie weiteren α,ω -Bisacetylenen und des Ruthenacyclopentatriens **10b** in Reaktionen, die zu polymeren Ruthenacyclopentatrienen führen sollen.

α,ω -Bisacetylene bieten eine einfache Möglichkeit, polymere Strukturen aus Ruthenacyclopentatrienen aufzubauen. Der Einsatz von 1,4-Bisacetylenbenzol und seinen Derivaten ist naheliegend, da mit 1,4-Bisacetylenbenzol bereits lineare polymere Alkynylkomplexe mit Übergangsmetallen bekannt sind [36]. Diese Polymetallaine weisen ein Grundgerüst aus konjugierten C \equiv C-Einheiten und Übergangsmetallatomen wie z. B. Ni, Pd, Pt, Sn, Fe, Rh auf, häufig mit Phosphenen als Coliganden. Stellvertretend für die Vielzahl der Polymetallaine sind nachfolgend zwei Strukturbeispiele dargestellt (Abbildung 32) [37].



Sonogashira et al. 1977



Lewis et al. 1991

Abbildung 32: Zwei Beispiele für lineare übergangsmetallhaltige Polymere mit dem metallischen Zentrum in der Hauptkette [37].

Bisacetylene wie 1,4-Bisacetylenbenzol lassen sich mit Übergangsmetallkomplexen auch zu polymeren Strukturen umsetzen, bei denen das Metall über eine Metallacyclopentadieneinheit in die Polymerhauptkette eingebunden ist (Abbildung 33) [38]. Die von Endo et al. vorgestellten Cobaltpolymere **a** [38 a] wurden durch Cyclisierungsreaktionen von $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$ mit Phenyl-substituierten Bisacetylenen dargestellt und auf ihre spektroskopischen und materialspezifischen Eigenschaften untersucht.

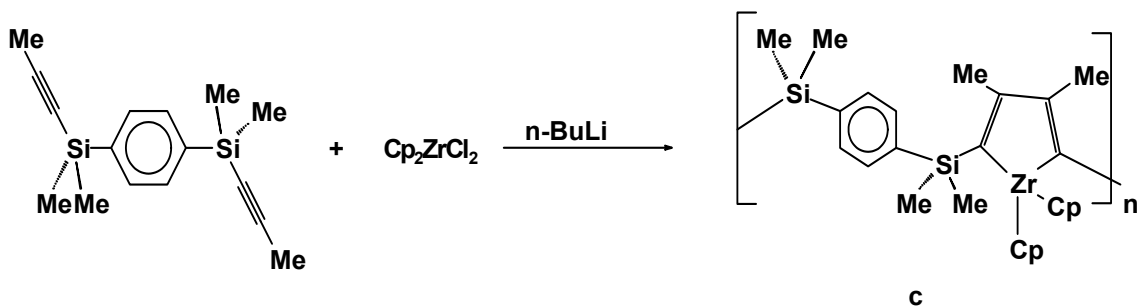
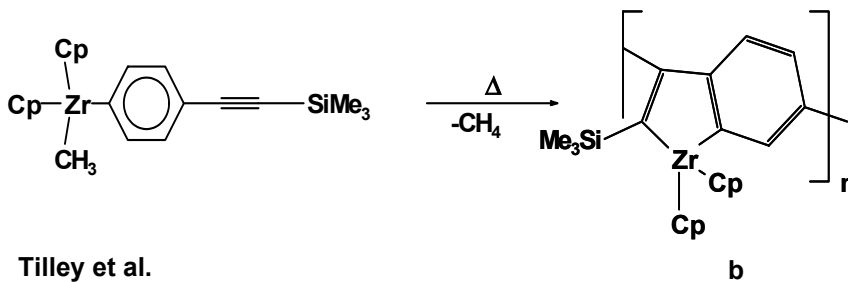
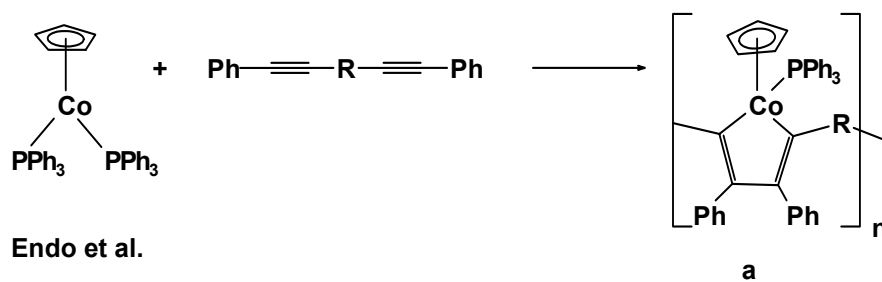


Abbildung 33: Polymere mit Metallacyclen in der Hauptkette durch Umsetzung von Diinen mit Übergangsmetall-Cp-Komplexen [38].

Die von Tilley und Mao durch Kupplung von Bisacetylenen mit Zirkonocen erhaltenen Polymere **b**, **c** sind luftempfindlich und entstehen mit breiten Molmassenverteilungen. Wird die Reaktionstemperatur erhöht, entstehen bevorzugt Makrocyclen mit drei Monomereinheiten im Gerüst, da bei höheren Temperaturen die langkettigen Strukturen depolymerisieren und anschließend cyclisieren. Durch Umsetzung mit SCl_2 können die ZrCp_2 -Fragmente ausgetauscht werden und es entstehen sulfidhaltige Polymere [38 b, c].

Diese Polymere können bezüglich ihrer Materialeigenschaften interessant sein, Cobalthaltige Polymere wie **a** weisen z.B. eine kleine Bandlücke auf und sind bei Raumtemperatur halbleitend [39].

Da bei der Umsetzung von **3** mit Phenylacetylenen Ruthenacyclopentatriene **10** entstehen, lag es nahe, ebenfalls α,ω -Bisacetylene einzusetzen, um auf diese Weise zu Polymeren zu gelangen, die ähnliche Strukturen wie die in Abbildung 34 aufweisen. Werden Benzolderivate eingesetzt, die mit Ethern (1,4-Dimethoxy-2,5-Diacetylenbenzol **13b**) oder langen Alkylketten (1-Decoxy-2,5-Diacetylenbenzol **13c**) substituiert sind, sollte sich die Löslichkeit der entstehenden Polymere in den gängigen organischen Lösungsmitteln trotz der hohen Molmassen erheblich verbessern [40].

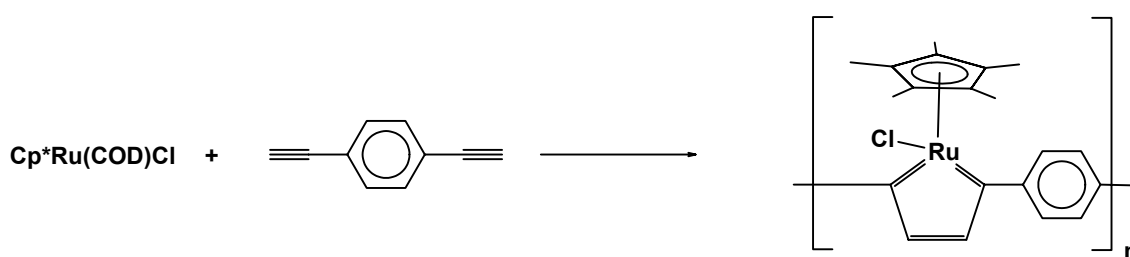


Abbildung 34: Polymeres Ruthenacyclopentatrien durch direkte Polymerisation

Die Diacetylenbenzolderivate werden im Überschuss in Bezug auf **3** in THF mit **3** bei 0°C zur Reaktion gebracht. Die Lösung wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

1,3-Diacetylenbenzol, 1,2-Diacetylenbenzol, 1,4-Dimethoxy-2,5-Diacetylenbenzol **13b** und 1-Decoxy-2,5-Diacetylenbenzol **13c** zeigten bei der Umsetzung mit **3** keine Reaktion, sie werden aus der Reaktionsmischung unverändert zurückerhalten.

Die Umsetzung von Oxalyldiamidodiacetylenbenzol **2d** mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ führte ebenfalls zu keiner isolierbaren Verbindung, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind hauptsächlich die Resonanzsignale der Edukte sowie Verunreinigungen durch Zersetzungsprodukte zu sehen.

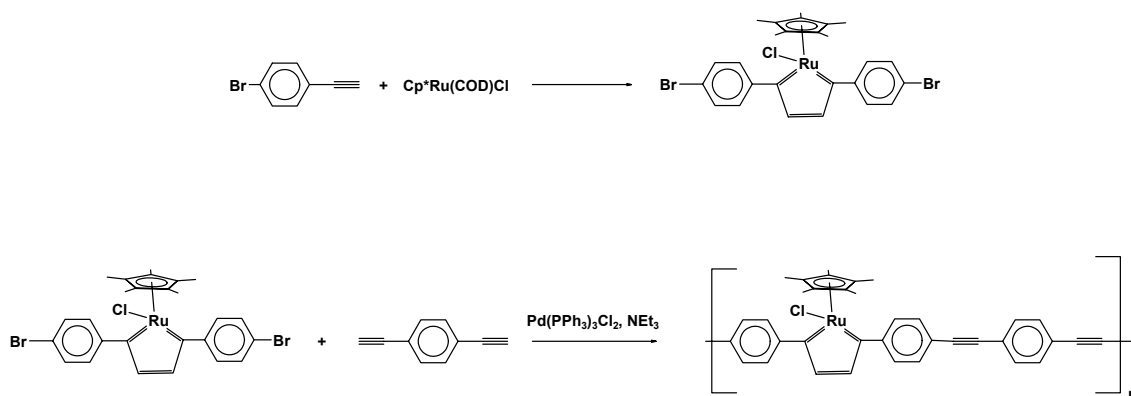


Abbildung 35: Polymerisation durch Sonogashira-Kupplung eines Br-substituierten Ru-Cyclopentatriens mit 1,4-Bisacetylenbenzol

Alternativ zur Synthese von Polymeren durch direkte Polymerisation von α,ω -Bisacetylenen mit dem Cp^*Ru -Komplex besteht die Möglichkeit, in einem ersten Schritt Acetylene mit funktionellen Gruppen mit Cp^*Ru -Fragmenten zu monomeren Ruthenacyclopentatrienen aufzubauen. Diese funktionalisierten Ruthenacyclopentatriene können in einer anschließenden – einer Polykondensation entsprechenden - Kupplungsreaktion zu Polymeren umgesetzt werden. p-Bromphenylacetylen bietet diese Möglichkeit zur nachträglichen Polymerisation, da die Bromfunktion die Polymerisation durch Sonogashira-Kupplung mit einem Bisacetylen erlaubt (Abbildung 35).

Leider stellte sich heraus, dass das Bromsubstituierte Ru-Cyclopentatrien **10b** unter den Bedingungen der Sonogashira-Kupplung nicht stabil ist. Es zersetzt sich zu nicht identifizierbaren Produkten.

3.6.1 Umsetzung von 1,4-Bisacetylenbenzol **13a** mit $Cp^*Ru(COD)Cl$ **3**

3 wird mit 1,4-Bisacetylenbenzol **13a** im Überschuss in THF bei 0°C zur Reaktion gebracht, anschließend wird die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt das polymere Produkt **14** als ein schwarzer, in organischen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag aus.

Wird die Reaktion mit einem 1:1 Verhältnis der beiden Reaktionspartner im NMR-Röhrchen in D₈-THF bei RT durchgeführt, und mit ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt, so ist nach 3 min. ein deutliches Resonanzsignal bei 155 ppm und ein sehr schwaches Signal bei 258 ppm zu sehen, die den α-C- und β-C-Atomen des Ruthenacyclopentatriens entsprechen. Ein Resonanzsignal für die Ringkohlenstoffe des Cp* tritt bei 108 ppm auf, das dem Cp* im Cp*Ruthenacyclopentatrien zugeordnet werden kann, die dazugehörigen Resonanzsignale der Methyl-C-Atome treten bei 10.1 ppm auf. Gleichzeitig sind noch die Resonanzsignale des freien Bisacetylenbenzols, und die des Cp*Ru(COD)Cl zu sehen, sowie die Resonanzsignale für freies COD. Die nächste Messung wird nach einer Stunde, die letzte Messung nach insgesamt 20 Stunden Versuchsdauer durchgeführt. In Abbildung 36 sind die erste Messung, die letzte Messung, sowie drei dazwischen aufgenommene Messungen dargestellt. In den so aufgenommenen ¹³C{¹H}-NMR-Spektren ist deutlich zu sehen, dass die Resonanzsignale für freies COD weiterhin sichtbar sind, bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme aller anderen Signale.

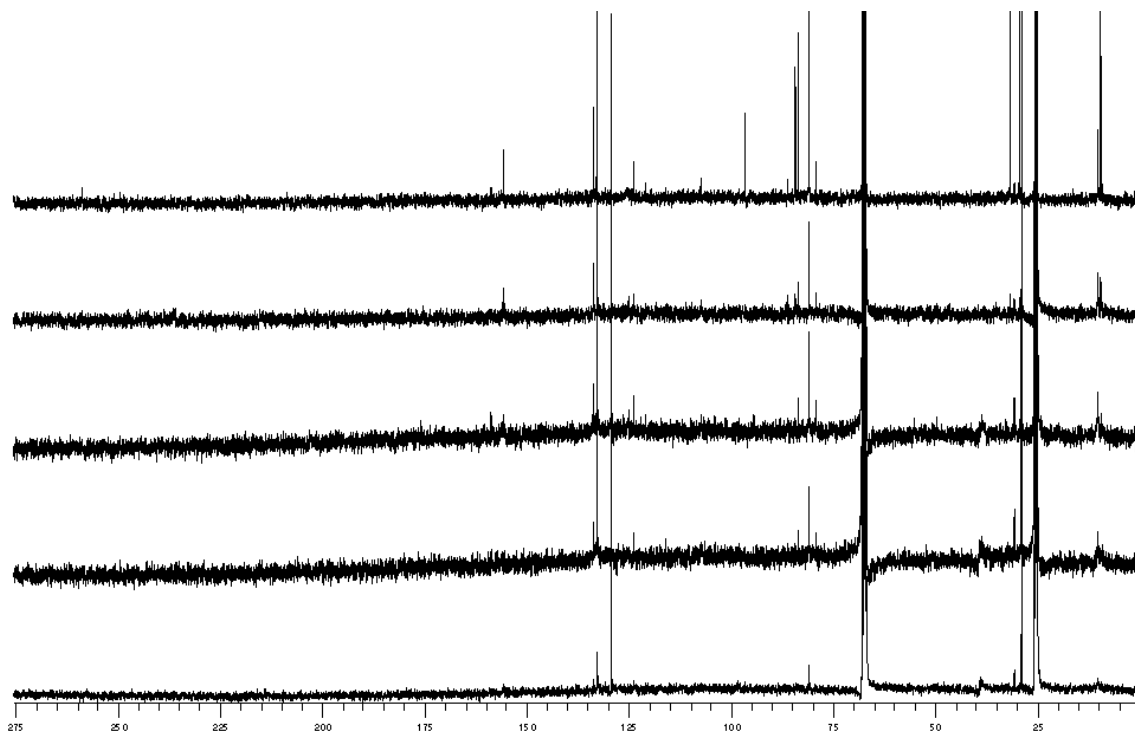


Abbildung 36: ^{13}C -NMR-Spektren der Polymerisation von 1,4-Bisacetylenbenzol mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3**. Oben Beginn der Reaktion nach 3 min, 2 .v.o. nach 2 h, 3. v. o. nach 4 h, 2. v. u. nach 16 h, unten nach 20 h.

Im IR-Spektrum der Probe nach dem Entfernen des Lösungsmittels ist die Absorptionsbande der $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}}$ -Schwingung bei 3296 cm^{-1} nur schwach zu sehen, sowie die dazugehörige Absorptionsbande der $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung bei 2102 cm^{-1} . Diese Absorptionen können von nicht umgesetzten Endgruppen herrühren. Zusätzlich ist eine neue Bande mittlerer Intensität bei 1591 cm^{-1} aufgetaucht, die einer $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingung entspricht. Die Elementaranalyse der Umsetzung im NMR-Röhrchen zeigt allerdings, dass die Probe hauptsächlich aus nicht umgesetztem $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3** besteht. Da die Konzentration im NMR-Röhrchen aus Gründen der Messdauer sehr hoch ist, fällt das oligomere Umsetzungsprodukt bereits kurz nach Beginn der Reaktion aus. Die Probe wird fest, so dass eine weitere Reaktion unterbunden ist und ein Großteil der Edukte zurückbleibt. Auch im IR-Spektrum (Abbildung 37) sind noch Banden des

Cp*Ru(COD)Cl **3** zu sehen, wie eine Überlagerung der Produkt- und Eduktspektren zeigt. Da das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird, sind für das Bisacetylen keine Absorptionsbanden zu sehen, da es sublimiert.

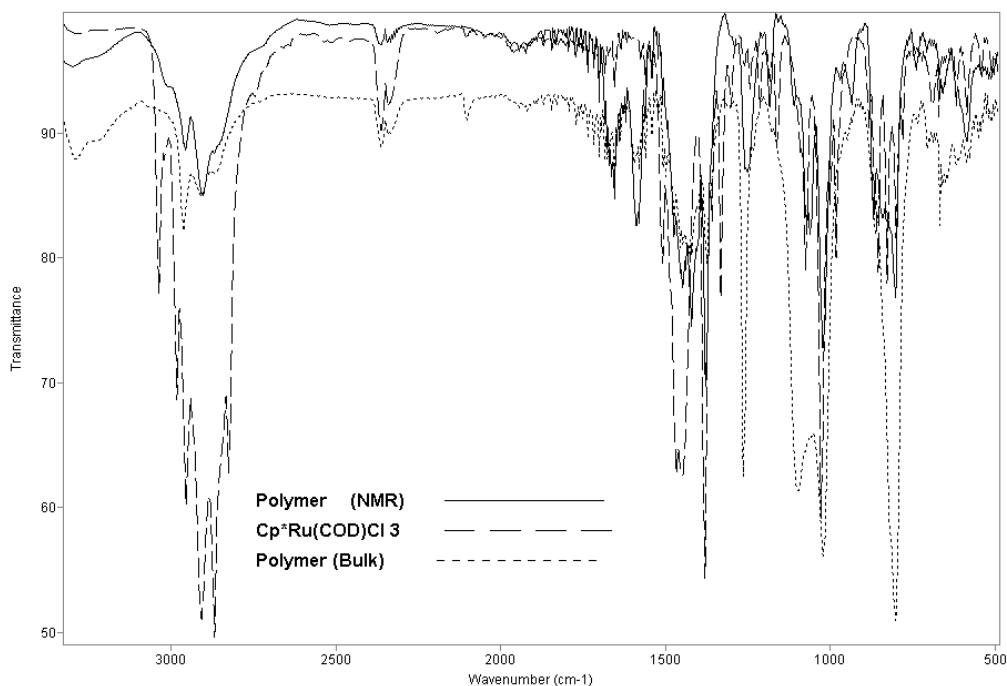


Abbildung 37: IR-Spektren der Bulk-Polymerisation, NMR-Röhrchen-Polymerisation und von Cp*Ru(COD)Cl **3** im Vergleich

Vergleicht man das IR-Spektrum des NMR-Ansatzes mit dem eines mit 50-facher Verdünnung durchgeführten Ansatzes aus einem Schlenkkolben, so ist zu sehen, dass im verdünnten Ansatz die Reaktion fast vollständig ist. ¹³C-CPMAS-Spektroskopie einer Probe aus dem verdünnten Ansatz führt allerdings zu keinem Ergebnis, da weder die α -noch die β -Carbenkohlenstoffe genügend intensive Resonanzsignale liefern.

Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie – XPS – können Informationen über die Oxidationsstufe und die chemische Umgebung des Ruthenium aus einer Probe des verdünnten Ansatzes gewonnen werden, da die Bindungsenergie der inneren Elektronen für jede Oxidationsstufe eines Metalls in einem definierten Bereich liegt und die Differenzen hauptsächlich aus den

unterschiedlich starken σ -Donoreigenschaften der Liganden resultieren. Für Liganden, die als Elektronendonoren wirken, verringern sich die z.B. die Bindungsenergien im Vergleich zu Akzeptorliganden.

XPS-Messungen sowohl von dem monomeren Cp*Ruthenacyclopentatrien **10a** als auch von der polymeren Verbindung ergibt für die Bindungsenergien in den Komplexen sehr ähnliche Werte. Die Ru($3d_{5/2}$)-Bindungsenergien betragen für **10a** 281.2 eV und für das Polymer 281.5 eV. Daraus lässt sich schließen, dass in beiden Verbindungen ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen, so dass die Annahme, dass das Polymer aus konjugierten Metallacyclopentatrienen besteht, bestätigt wird.

Im Vergleich mit den Bindungsenergien von 279.5 eV für $[\text{Ru}(\text{en})_3](\text{ZnCl}_4)$ als Referenzverbindung für einen Ru(II)-Komplex [41] und 282.1 eV für $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ als Referenzverbindung für einen Ru(III)-Komplex [41] ist ersichtlich, dass die gemessenen Werte für **10a** und dem Polymer zwischen denen für Ru(II)- und Ru(III)-Verbindungen liegen, aber näher an den Ru(II)-Werten. Dieser Befund lässt sich dahingehend interpretieren, dass eine Rückbindung vom Rutheniumatom zu den Carbenkohlenstoffen stattfindet.

Mit 1,4-Bisacetylenbenzol lassen sich oligomere Ruthenacyclopentatriene darstellen, wobei sich bisher der Oligomerisationsgrad nicht feststellen lässt. Die spektroskopischen Daten bestätigen jedoch die Struktur der Verbindung. Als Fazit lässt sich sagen, dass Zweitsubstituenten am Phenylring in ortho- oder meta-Position die Phenylacetylene desaktivieren, so dass eine Reaktion mit Cp*Ru(COD)Cl **3** nicht mehr möglich ist. Auch Zweitsubstituenten am Acetylen selbst bewirken, dass es im Gegensatz zu den Ergebnissen von Endo et al [38a] (die disubstituierte Acetylene mit dem wesentlich reaktiveren CpCoPPh₃Cl umsetzen, Abbildung 33 oben) mit Cp*Ru(COD)Cl **3** zu keiner Reaktion kommt. Einzig mit 1,4-Bisacetylenbenzol lassen sich oligomere Ruthenacyclopentatriene synthetisieren.

Im Vergleich zu Ruthenacyclopentatrienen sollten Ruthenacyclopentadiene andere spektroskopische und elektro-optische Eigenschaften im Polymer aufweisen. Monomere Ruthenacyclopentadiene mit Phosphinliganden am Ruthenium wurden bisher von Yi et al [11] und Singleton et al. [17] beschrieben.

Daher werden im Folgenden die Umsetzungen der monomeren Ruthenacyclopentatriene **10** (die als Modellverbindungen für die Polymere dienen) dargestellt und die Ergebnisse diskutiert.

3.7 Reaktionen der Cp*Ruthenacyclopentatriene **10a-c** mit Phosphinen

Singleton et al. [17] berichteten über die Umsetzung des CpRuthenacyclopentatrienbromids **a** mit $P(OMe)_3$ und $PPhMe_2$ zu einem Ruthenacyclopentadien **b**, bei dem der Phosphor am Rutheniumzentrum addiert wird (Abbildung 38).

Die Übertragung dieser Reaktion auf das in Kapitel 3.6.1 vorgestellte Polymer stellt eine Möglichkeit dar, Cp*Ruthenacyclopentatrieneinheiten durch nukleophile Addition in Cp*Ruthenacyclopentadieneinheiten umzuwandeln. Dadurch könnten die elektrochemischen Eigenschaften des Polymeren gezielt beeinflusst werden, ohne das polymere Grundgerüst zu zerstören.

Als geeignete Nucleophile werden Phosphine und Phosphite gewählt und deren Reaktivität gegenüber den in Kapitel 3.4 vorgestellten Cp*Ruthenacyclopentatrienen **10** untersucht. In der Literatur sind Reaktionen von cyclischen Rutheniumverbindungen mit Phosphinen, b.z.w. von Rutheniumphosphinkomplexen mit Acetylenen bekannt, die wiederum zu cyclischen Rutheniumphosphinkomplexen führen. Nachfolgend sind einige Beispiele aufgeführt.

Die Reaktion von $[RuCp(PR_3)(CH_3CN)_2]PF_6$ ($R = Me, Ph, Cy$) **c** mit verschiedenen Acetylenen (Abbildung 38) wurde von Kirchner et al. beschrieben und führt über ein postuliertes Ruthenacyclopentatrien zu Allylcarbenkomplexen **d**. Wird zu diesen Allylcarbenkomplexen PPh_3 zugesetzt, so wird das Phosphin am Ruthenium gebunden und es bildet sich Komplex **e** [42] (Abbildung 38).

Bei der Reaktion von CpRu-Halbsandwichkomplexen mit Acetylenen zu Allylcarbenen und deren Folgeprodukten nehmen Ruthenacyclopentatriene eine Schlüsselposition ein [11, 43, 45] (Abbildung 38).

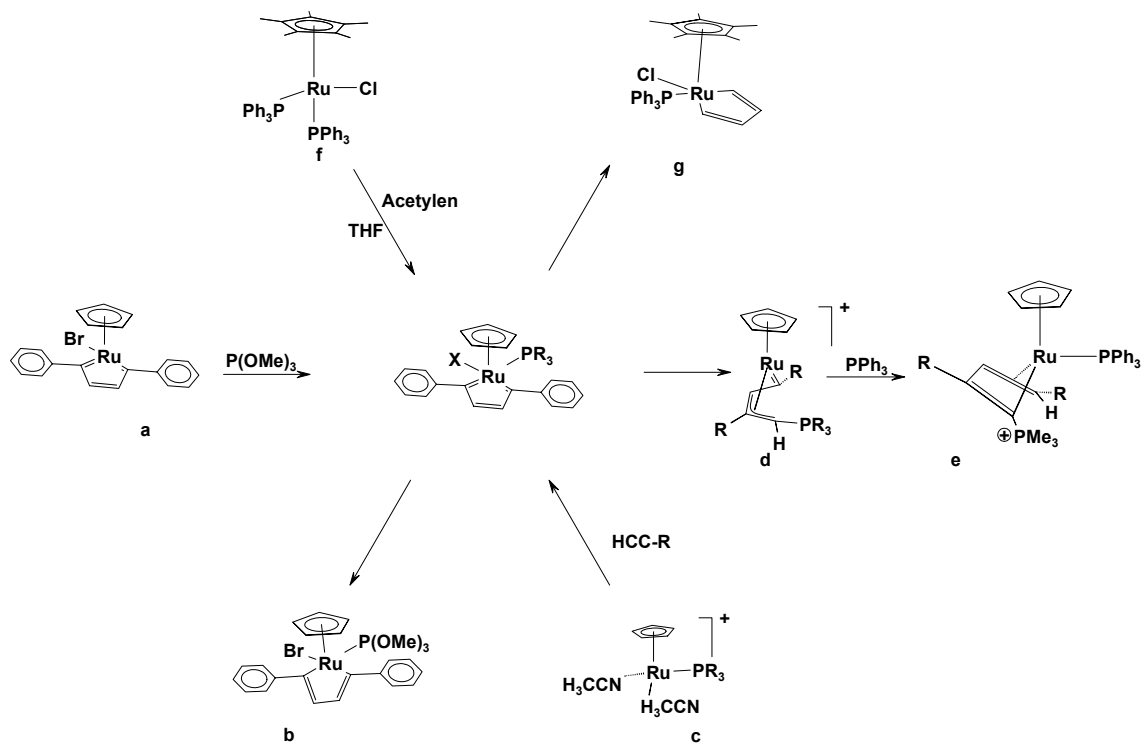


Abbildung 38: Beispiele von cyclischen Rutheniumkomplexen mit Phosphornukleophilen als Substituenten.

Wird der $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ -Komplex **f** mit Acetylen zur Reaktion gebracht, entsteht unter Abspaltung eines PPh_3 -Liganden ein Ruthenacyclopentadien **g** (Abbildung 38) [11]. Diese Ergebnisse aus der bekannten Literatur regten dazu an, die Ruthenacyclopentatriene **10** ebenfalls mit Phosphornukleophilen umzusetzen. Die Ergebnisse dieser Reaktionen werden nachfolgend vorgestellt und erörtert.

3.7.1 Bildung der Allylcarbenkomplexe **14**

Werden **10a, b, c** mit PMe_3 in CH_2Cl_2 bei RT umgesetzt, so findet innerhalb von 2 min. ein Farbwechsel von rot nach dunkelblau statt. Der Umsatz ist vollständig und die Allylcarbene **14a, b, c** fallen nach Waschen mit Pentan als blaue Pulver an (Abbildung 39). Die spektroskopischen Daten bestätigen die Zusammensetzung der Verbindungen.

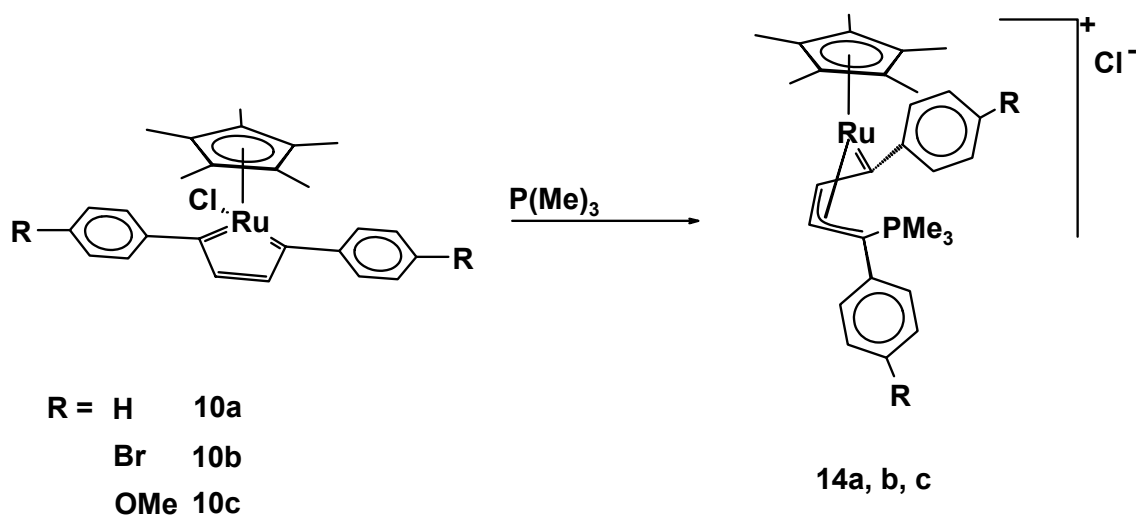


Abbildung 39: Bildung der kationischen Allylcarbene **14**

Von dem Allylcarben **14a***Cl können Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse aus einer CHCl_3 -Lösung bei -80°C innerhalb von zwei Wochen erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1.

Der Bindungsabstand des Carben-C-Atoms zu dem Rutheniumatom hat sich leicht verkürzt. Der Abstand Ru-C14 beträgt hier 193.4 pm (Tabelle 8) und ist im Bereich einer Ruthenium-Kohlenstoff-Doppelbindung [30, 44].

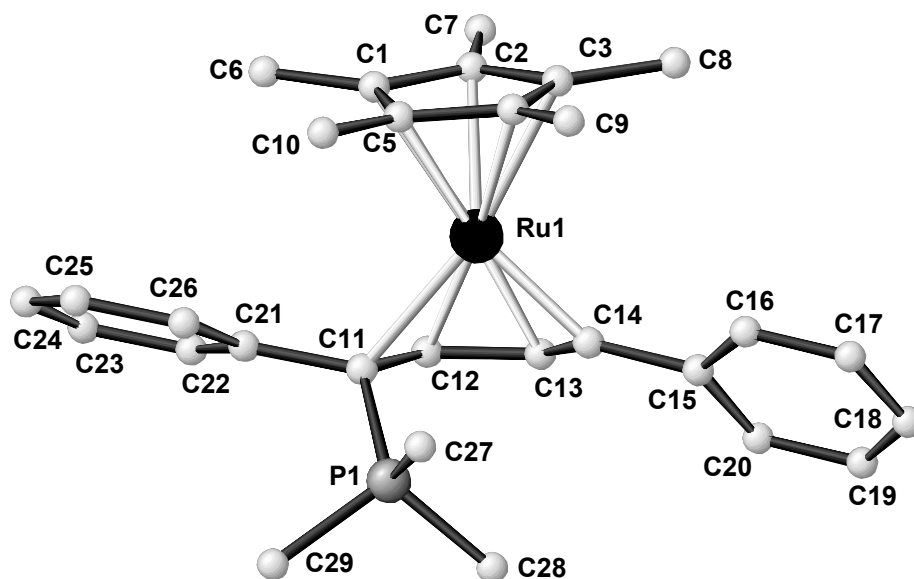


Abbildung 40: Struktur des kationischen Cp^{*}Ru-Allylcarbenkomplexes **14a^{*}** im Kristall.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **14a^{*}Cl** :

Ru1-C(1-5)	~ 222	C12-C11-C21	117.6(3)
Ru1-C11	221.4(3)	C12-C11-P1	120.3(3)
Ru1-C12	213.9(4)	C21-C11-P1	112.2(2)
Ru1-C13	219.4(4)	C12-C11-Ru1	68.0(2)
Ru1-C14	193.4(3)	C21-C11-Ru1	120.0(2)
P1-C11	181.0(3)	P1-C11-Ru1	112.16(16)
C11-C12	143.6(5)	C13-C14-C15	126.2(3)
C12-C13	141.7(5)	C13-C14-Ru1	80.2(2)
C13-C14	141.7(5)	C15-C14-Ru1	145.6(3)
		C14-Ru1-C11	86.77(13)
		C13-C12-C11	123.2(3)

Standardabweichung in Klammern

Der nukleophile Angriff des Phosphins führt unter Eliminierung des Chlorids zu einem Wechsel in der Konformation der ehemals planaren

Ruthenacyclopentatrieneinheit. Im kationischen Allylcarben-Komplex **14a***Cl ist das Rutheniumatom oberhalb der Ebene der vier C-Atome angeordnet. Die Doppelbindung, welche die beiden β -C-Atome verbindet, kann nun gemeinsam mit dem freien Elektronenpaar des Carbens eine π -Bindung zum Rutheniumzentrum eingehen (Abbildung 40). Dies führt zu einer allylischen Koordination und koordinativen Sättigung des Rutheniums. Die Ru-C-Bindungsabstände vom Ruthenium zum Allylsystem betragen 221.4 pm (Ru-C11), 213.9 pm (Ru-C12) und 219.4 pm (Ru-C13) (Tabelle 8), der Schwerpunkt der Ruthenium-Allylbindung liegt damit auf dem meso-Kohlenstoffatom [45, 46]. Der Cp*-Ring ist in der Allylcarben-Verbindung **14a*** im Vergleich zum Edukt **10a** (Tabelle 1) symmetrisch an das Rutheniumzentrum koordiniert, die Bindungsabstände der Cp-Ringatome zum Ruthenium betragen \sim 222 pm (Tabelle 8).

In den ^1H -NMR-Spektren der Produkte zeigt sich eindeutig die Umwandlung der Ruthenacyclopentatriene in Allylcarbene. Die Resonanzsignale der Phenylsubstituenten sind unverändert, ebenso wie das Resonanzsignal für das zu dem verbleibenden Carbenkohlenstoff β -ständige Proton, welches für **14c***Cl bei 6.72 ppm zu sehen ist. Das Resonanzsignal für das meso-Allylproton ist bei 4.68 ppm als breites Singulett zu sehen, das der Methoxygruppen von **14c***Cl erscheint bei 3.76 ppm. Das Resonanzsignal für die Methylgruppen des Cp* ist zu 1.4 ppm verschoben, die Methylgruppen des Phosphins liefern bei 1.29 ppm ein als Dublett erscheinendes Resonanzsignal mit $^2J_{\text{PH}}=12.8$ Hz.

Die Umwandlung der Ruthenacyclopentatriene **10a-c** in die Allylcarben-Komplexe **14** reflektiert sich auch in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Die für die Ruthenacyclopentatriene **10** beobachtete, bei 260 ppm erscheinende Resonanz des Carbenkohlenstoffes ist nun zu 240 ppm verschoben, die Allyleinheit des Komplexes liefert drei weit getrennte Resonanzsignale bei 140 ppm, 90 ppm, 50 ppm. Durch $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DEPT-Spektroskopie können die ersten beiden Signale den zwei allylischen tertiären C-Atomen zugeordnet werden und das letzte Signal, welches als Dublett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 65 Hz erscheint, dem quartären C-Atom, an welchem die nukleophile Addition des Phosphors stattgefunden hat.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aller Allylcarbene **14** erscheint jeweils ein Resonanzsignal als Singulett bei ~ 32 ppm.

Im ESI-MS wird jeweils der Molekülionenpeak der Allylcarbene gefunden, ausserdem ist der $[\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2]$ -Peak zu sehen, da mit Ammoniumacetat ionisiert wird und das Molekül bereits kationisch vorliegt.

Für alle Cp*Ruthenacyclopentatriene **10a-c** wird bei der Umsetzung mit PMe_3 die Bildung eines kationischen Allylcarbenkomplexes beobachtet. Die Reaktion verläuft in allen Fällen vollständig und ohne Nebenprodukte. Die Umsetzung von **10** mit Nukleophilen hat nicht analog zu Singleton [17] zu einer elektronischen Umwandlung des Ruthenacyclus geführt, sondern zur Bildung der kationischen Allylcarbenkomplexe **14**.

3.7.2 Reaktionen der Ruthenacyclopentatriene **10a-c** mit $\text{P}(\text{OMe})_3$

Die Umsetzung von $\text{P}(\text{OMe})_3$ mit den Ruthenacyclopentatrienen **10** in CH_2Cl_2 liefert zwei Produkte, die je nach eingesetztem Cyclopentatrien **10** in unterschiedlicher Geschwindigkeit und Verteilung gebildet werden. Während **10b** bei RT sofort mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ unter Grünfärbung der Reaktionslösung reagiert, findet beim Komplex **10a** keine offensichtliche Verfärbung der Reaktionslösung statt und **10c** reagiert erst über Nacht bei erhöhter Temperatur. Außer im Falle von **10a** entstehen jeweils neutrale, blaugefärbte Allylcarben-Komplexe **15b, c** und gelb/orangefärbte Fulven-Phosphol-Sandwichkomplexe **16a, b, c** (Abbildung 41). Die Allylcarbenkomplexe **15b, c** entstehen aus den Ruthenacyclopentatrienen durch nukleophilen Angriff des Phosphors am α -Carben-Kohlenstoffatom mit anschließender Eliminierung von Chlormethan.

Die Umsetzung von **10a** mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ führt zu dem Fulven-Phospholkomplex **16a** als einzigem Produkt. Die Fulven-Phosphol-Komplexe **16** sind die ersten bekannten rutheniumhaltigen Komplexe dieser Art, die diese beiden

Strukturelemente des Fulvens und Phosphols in sich vereinen. Sie entstehen durch den nukleophilen Angriff des Phosphits am Ruthenacyclopentatrien. In den nachfolgenden Schritten findet unter Eliminierung von Chlormethan eine C-H-Aktivierung an einer Methylgruppe des Cp*-Ringes statt und Methanol wird eliminiert.

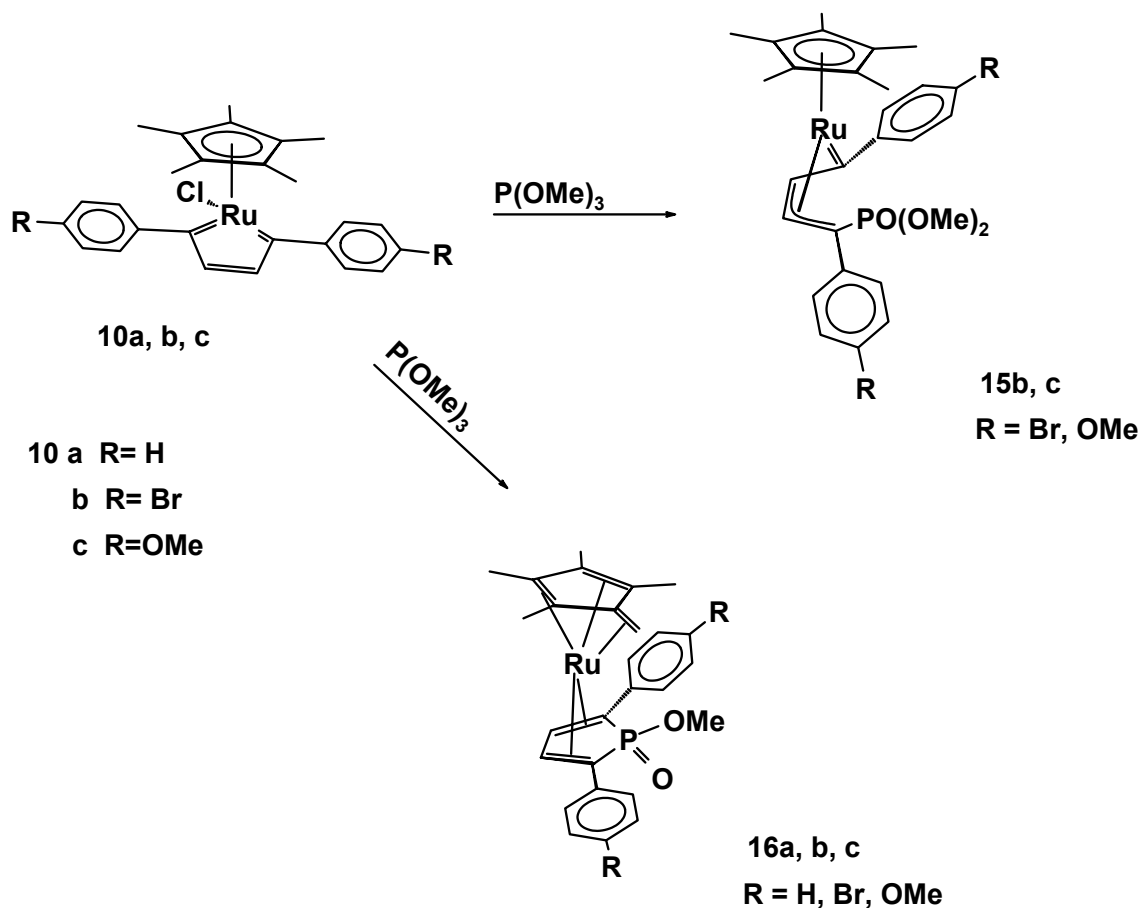


Abbildung 41: Reaktionen der Ruthenacyclopentatriene **10** mit $P(\text{OMe})_3$

Die spektroskopischen Daten bestätigen den Aufbau der Komplexe als Allylcarbene **15** (Abbildung 41), bzw. Fulvenphosphole **16** (Abbildung 41).

Von dem p-Bromphenyl-substituierten Allylcarben **15b** konnten aus einer sukzessive mit Et_2O und Pentan überschichteten CH_2Cl_2 -Lösung innerhalb von 2 Wochen bei -80°C Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die allgemeinen Struktur- und Bindungseigenschaften ähneln denen von **14a***Cl.

Wie bei **14a***Cl wird das Rutheniumzentrum aufgrund des nukleophilen Angriffs des Phosphits an einem Carben-C-Atom aus der Ebene des Cyclopentatriens unter Ausbildung der neutralen Allylcarben-Spezies **15b** heraus verschoben. Im Verlauf der Reaktion gelangt eine Methoxygruppe des P(OMe)₃ in die Nähe des Chlorliganden, und die Verbindung kann sich unter Abspaltung von Chlormethan und Ausbildung des neutralen Allylcarbenkomplexes stabilisieren.

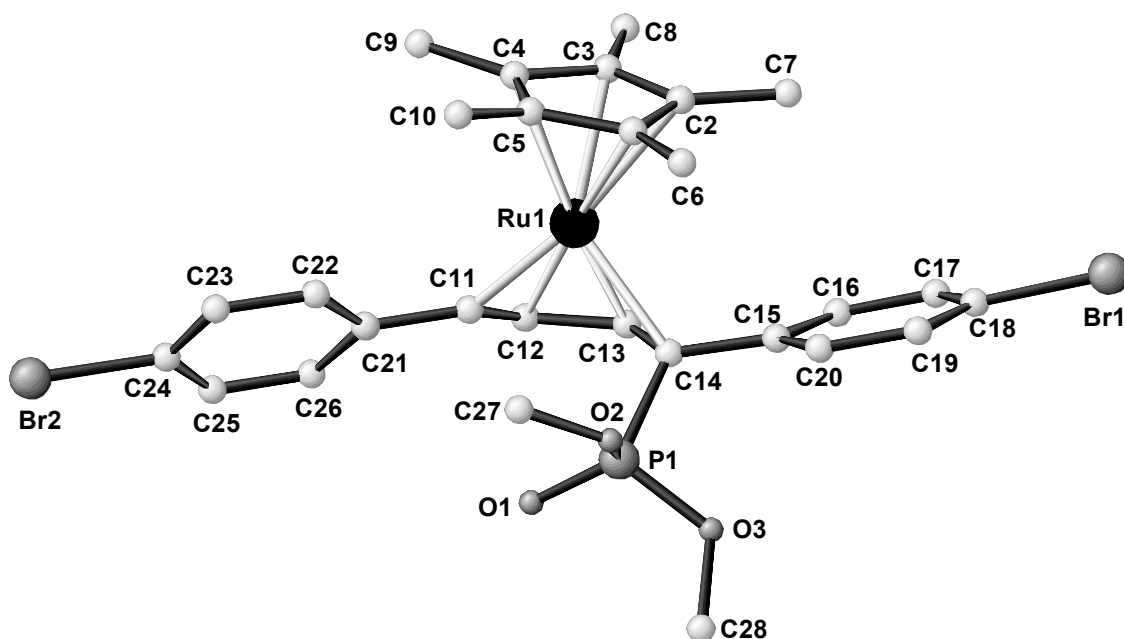


Abbildung 42: Struktur des neutralen Cp*Ru-Allylcarben-komplexes **15b** im Kristall.

Der Ru-C-Abstand in der noch erhaltenen Ru-Carben-Bindung beträgt 192.8 pm (Tabelle 9) und liegt im Bereich einer Ru-Kohlenstoff-Doppelbindung [30, 45, 44]. Er ist wie bei den kationischen Allylcarbensen **14** leicht verkürzt (s.a. Tabelle 3 und Tabelle 8). Die Abstände der C-Atome des Allylsystems zum Ru-Zentrum betragen zwischen ~215 und ~221 pm (Tabelle 9). Der kürzeste Bindungsabstand von 215 pm vom Kohlenstoff zum Ru-Zentrum wird dabei für das meso-Allylkohlenstoffatom gemessen (Tabelle 9).

Ebenfalls wie bei **14a** ist die Rückbindung vom Rutheniumzentrum zum Cp*-Ring nicht mehr gestört, da die cyclische Dicarbenstruktur nicht mehr existiert. Der Cp*-Ring ist jetzt symmetrisch koordiniert mit nahezu gleichen Bindungsabständen von ca. 223 pm der Cp*-Ringatome zum Rutheniumzentrum.

*Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **15b** :*

Ru1-C(1-5)	~ 223	C11-Ru1-C14	85.61(8)
Ru1-C11	192.8(2)	C12-C11-C21	127.3(2)
Ru1-C12	220.0(2)	C21-C11-Ru1	144.0(2)
Ru1-C13	215.3(2)	C12-C11-Ru1	80.8(1)
Ru1-C14	221.7(2)	C13-C14-Ru1	68.3(1)
P1-C14	179.8(2)	C15-C14-Ru1	116.9(1)
P1-O1	146.9(2)	P1-C14-Ru1	112.6(1)
C11-C12	141.0(3)	O1-P1-C14	117.7(9)
C12-C13	141.3(3)		
C13-C14	144.4(3)		

Standardabweichung in Klammern

Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten sind denen der Allylkomplexe **14a-c** vergleichbar. Exemplarisch seien hier die Daten für **15b** vorgestellt.

Im ^1H -NMR von **15b** ist das als Singulett erscheinende Resonanzsignal des zum Carbenkohlenstoff β -ständigen Protons im Vergleich zum Ru-Cyclopentatrien **10b** zu höherem Feld von 7.16 ppm auf 6.6 ppm verschoben, es erscheint als Dublett mit $^4J_{\text{PH}} = 13.9$ Hz. Das Resonanzsignal des meso-Allylprotons erscheint als Dublett bei 4.78 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 4 Hz. Bei 3.3 ppm sind die Resonanzsignale des Phosphonsäuredimethylesters zu sehen. Das als Singulett erscheinende Resonanzsignal der 15 Cp*-

Methylprotonen ist im Vergleich zum Cp**Ru*-Cyclopentatrien leicht zu tieferem Feld verschoben von 1.19 ppm auf 1.45 ppm.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum ist das Resonanzsignal für den Carbenkohlenstoff wie bei den Allylcarbenen **14** zu höherem Feld verschoben und bei 242.8 ppm zu sehen. Die Allyleinheit zeigt ebenfalls wie bei **14** drei weit auseinander liegende Resonanzsignale bei 134.9 ppm, 87.5 ppm (mesoallyl-C) und 54 ppm ($J_{\text{PC}} = 90$ Hz).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR erscheint das Resonanzsignal des als Phosphonsäuredimethylesters vorliegenden Phosphors bei 31.3 ppm.

Der Molekülionen-Peak wird im ESI-MS-Spektrum bei $m/z = 707$ identifiziert mit der für Bromverbindungen typischen Isotopenverteilung.

In den IR-Spektren sind die Absorptionsbanden für die $\nu_{\text{P-O-C}}$ -Schwingungen im Bereich um 1030 cm^{-1} zu sehen. Die $\nu_{\text{P=O}}$ -Absorptionsbanden erscheinen bei ca. 1260 cm^{-1} .

Nachfolgend werden die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der parallel zu den Allylcarbenkomplexen entstehenden Fulven-Phosphol-Sandwichkomplexe **16** beschrieben. Von dem Fulven-Phosphol-Sandwichkomplex **16c** konnten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse durch Übersichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit THF und Pentan innerhalb von 8 Wochen bei -80°C gewonnen werden.

Durch die nukleophile Addition des Phosphits an beide Carben-Kohlenstoffe unter Ringschluss zu einem Phosphol und Abspaltung von Methylchlorid und Methanol fand eine Umstrukturierung des Komplexes statt.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2(1)/n$. Der Fulvenring ist unsymmetrisch an das Rutheniumzentrum koordiniert, der kürzeste Bindungsabstand C1 - Ru beträgt 207 pm, die längsten Bindungsabstände zwischen C3, C4 – Ru betragen 226 pm (Tabelle 10) und befinden sich im Molekül gegenüber der exocyclischen Doppelbindung.

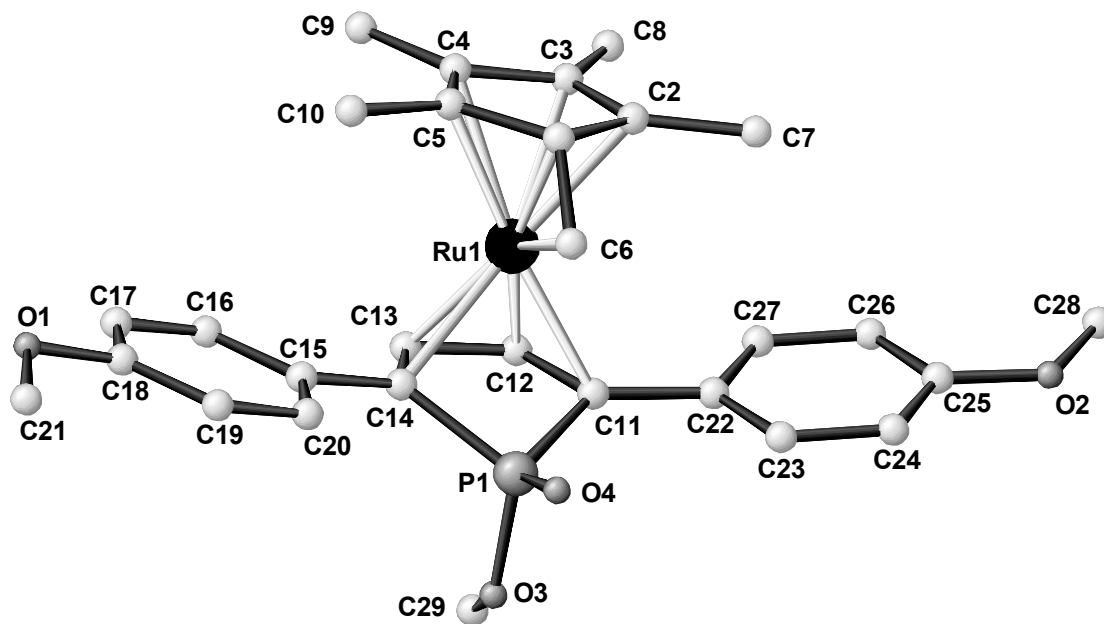


Abbildung 43: Struktur des Fulven-Phosphol-Sandwichkomplex **16c** im Kristall.

Der Abstand des exocyclischen C6 zum Ruthenium beträgt 222 pm (Tabelle 10), der Abstand zwischen C1 und C6 liegt mit 140 pm (Tabelle 10) im Bereich eines Doppelbindungsabstands [47].

Durch Vergleich mit literaturbekannten Fulven-Komplexen kann festgestellt werden, dass C6 sp^2 -hybridisiert vorliegt [48, 49] und in das π -Koordinationsystem einbezogen ist. C6 ist um 43° aus der Ebene des Cyclopentadienrings zum Ruthenium hin gekippt (Tabelle 10). Im Phosphol sind die Abstände der ehemaligen Carbenkohlenstoffatome zum Rutheniumzentrum auf ca. 220 pm aufgeweitet (Tabelle 10), gleichzeitig sind die Abstände der β -C-Atome auf ca. 211 pm verkürzt (Tabelle 10). Die Koordination hat von einer σ -Carben-Bindung zu einer π -Koordination, wie sie ähnlich auch in Butadienkomplexen vorliegt, gewechselt [50].

Die Abstände zwischen den 4 C-Atomen des ehemaligen Cyclopentatriens **10c** sind insgesamt etwas länger geworden, sie liegen bei ca. 144 pm zwischen den α -C und β -C-Atomen und bei ca. 139 pm zwischen den beiden β -C-Atomen (Tabelle 10), sind aber immer noch im Bereich von koordinierten C-C-Doppelbindungen [47].

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **16b** :

Ru1-C1	206.9(6)	C13-Ru1-C12	38.6(2)
Ru1-C2	218.0(6)	C11-Ru1-C14	69.5(2)
Ru1-C3	225.9(6)	C6-C1-Ru1	77.1(4)
Ru1-C4	226.1(6)	C7-C2-Ru1	126.4(5)
Ru1-C5	218.7(6)	C10-C5-Ru1	123.0(4)
Ru1-C6	222.8(7)	C12-C11-P1	106.2(5)
Ru1-C11	219.6(6)	C13-C14-P1	106.8(5)
Ru1-C14	220.9(6)	C12-C13-C14	113.3(6)
Ru1-C12	212.8(6)	C13-C12-C11	112.3(5)
Ru1-C13	210.3(6)	C13-C14-C15	124.4(6)
Ru1-P1	283.2(2)	C12-C11-C22	124.7(6)
P1-C14	176.5(6)		
P1-C11	179.1(6)		
P1-O3	160.2(4)		
P1-O4	148.9(4)		
C11-C12	143.8(7)		
C12-C13	139.7(8)		
C13-C14	144.0(7)		
C1-C6	140.9(8)		

Standardabweichung in Klammern

Der Abstand der ehemaligen α -C-Atome zum Phosphor beträgt ca. 177 pm und entspricht einer Einfachbindung. Das Phosphoratom ist um einen Winkel $\alpha = -31.3^\circ$ aus der Ebene der Kohlenstoffatome vom Rutheniumzentrum weg gekippt. Diese Abwinkelung des Phosphoratoms aus der Ebene des heterocyclischen Ringes wird auch für Cp-Cobalt-Phosphorkomplexe gefunden [51].

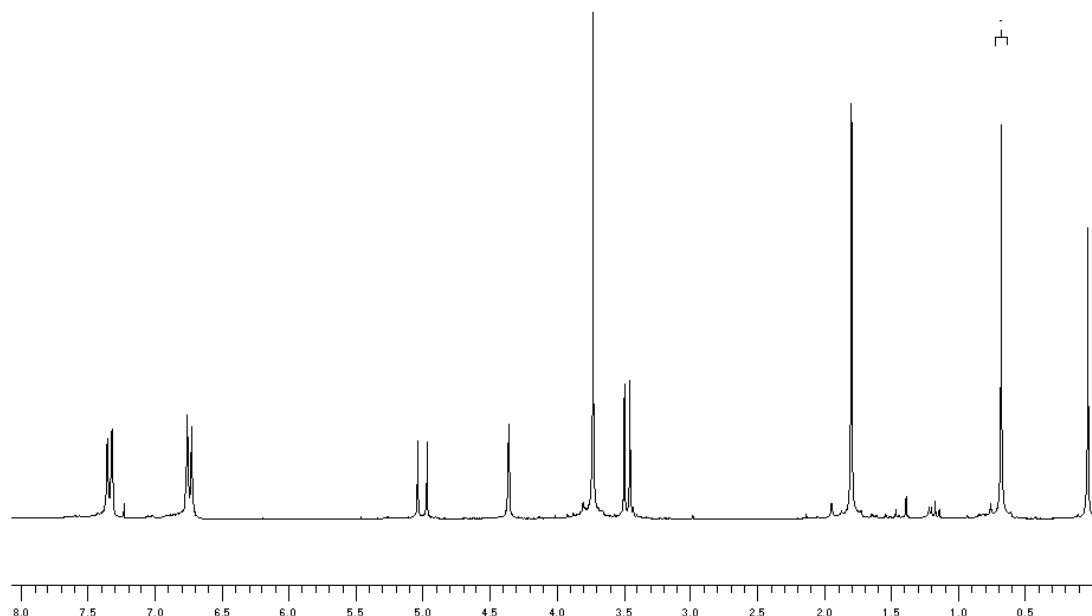


Abbildung 44: ^1H -NMR des Komplexes **16c**

Die Fulven-Phospholstruktur der Komplexe **16** spiegelt sich auch in den NMR-Spektren wider. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten von **16** entsprechen im wesentlichen denen von Rutheniumfulven-Komplexen [48, 49, 52] und Cobaltphosphol-Komplexen [51]. Exemplarisch seien hier die Daten für den Komplex **16c** vorgestellt (Abbildung 44).

Bei 7.3 ppm und 6.7 ppm sind die Resonanzsignale der Phenylringe als zwei Dubletts mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 8.3 Hz zu sehen.

Das Resonanzsignal für die zum Phosphor β -ständigen Protonen am Phospholring ist im ^1H -NMR als Dublett bei 4.9 ppm mit einer $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 17.1 Hz zu sehen. Entsprechend der Umwandlung des Cp^* -Rings in ein 2,3,4,5-Tetramethylfulven ist das ehemalige Singulett für die Cp^* -Methylprotonen in drei Singuletts bei 4.3 ppm (2H), 1.7 ppm (6H) und 0.6 ppm (6H) aufgespalten. Das Singulett bei 4.3 ppm konnte mit $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

DEPT-NMR-Spektroskopie zweifelsfrei der neu gebildeten Methylengruppe am Fulven zugeordnet werden. Das als Singulett erscheinende Resonanzsignal bei 3.7 ppm kann den p-Methoxygruppen der Phenylringe zugeordnet werden.

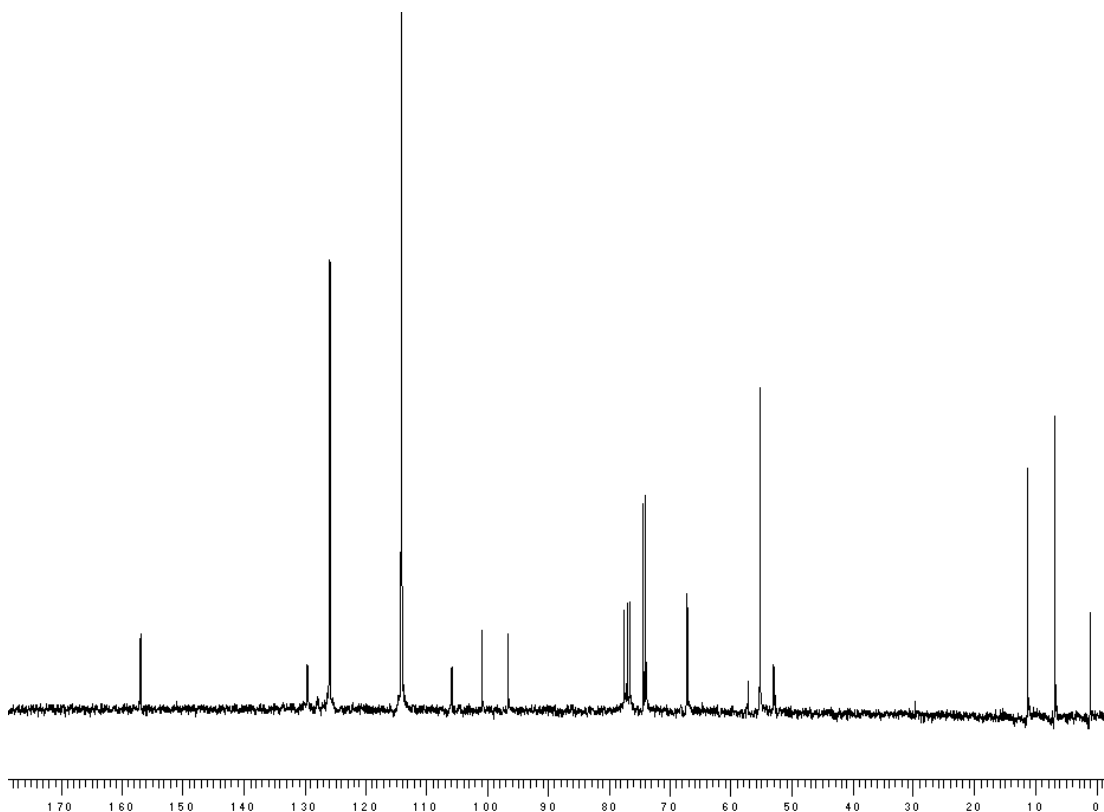


Abbildung 45: ^{13}C -NMR des Komplexes **16c**

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR lässt sich die Strukturänderung ebenfalls gut belegen (Abbildung 45). Die Resonanzsignale bei 156, 127, 125 und 113 ppm können den Arylkohlenstoffatomen zugeordnet werden. Das Resonanzsignal für die Cp*-Ringkohlenstoffe ist in drei Signale aufgespalten bei $\delta = 105$, 100 und 96 ppm, wobei das Signal bei $\delta = 105$ ppm dem zu der exocyclischen Doppelbindung gehörigen Kohlenstoffatom zugeordnet wird [52a]. Das Resonanzsignal für das zweite zu dieser Doppelbindung gehörige C-Atom befindet sich bei $\delta = 67$ ppm. Die Signale für den Phosphor-Heterocyclus sind bei $\delta = 57$ und 53 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 2.7$ ppm) lokalisiert, wobei durch DEPT-

Spektroskopie das Signal bei $\delta = 53$ ppm den tertiären Kohlenstoffatomen zugeschrieben werden konnte. Der Kohlenstoff der am Phosphor verbliebenen Methoxygruppe liefert ein Resonanzsignal bei 74 ppm mit $^2J_{PC}$ -Kopplung von 29 Hz. Die p-Methoxygruppen der Phenylringe erzeugen ein Resonanzsignal bei 55 ppm. Die Resonanzsignale der Methylkohlenstoffe des Fulvens sind bei $\delta = 11$ und 7 ppm zu finden.

Das Resonanzsignal des Phosphols **16c** erscheint im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR bei $\delta = 43$ ppm.

Im ESI-MS ist der Molekülionen-Peak des Komplexes bei $m/z = 579$ zu sehen, bei $m/z = 601$ erscheint $[\text{M} + \text{NH}_4]$.

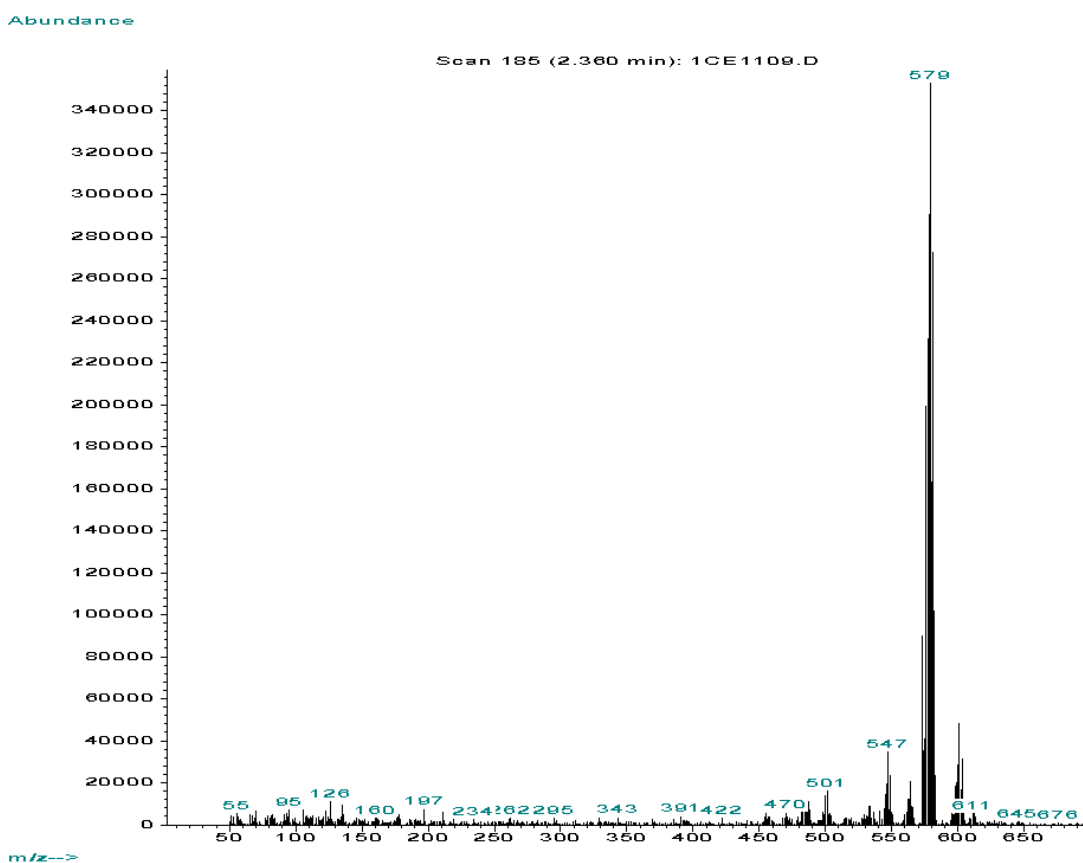


Abbildung 46: ESI-MS des Komplexes **16c**

Im IR-Spektrum ist eine neue sehr starke Absorptionsbande bei 1514 cm^{-1} zu sehen. Die $\nu_{\text{P=O}}$ -Schwingung absorbiert bei 1190 cm^{-1} deutlich langwelliger als die $\nu_{\text{P=O}}$ -Schwingung der Allylcarbene **15**, die bei 1260 cm^{-1} eine Absorptionsbande liefert.

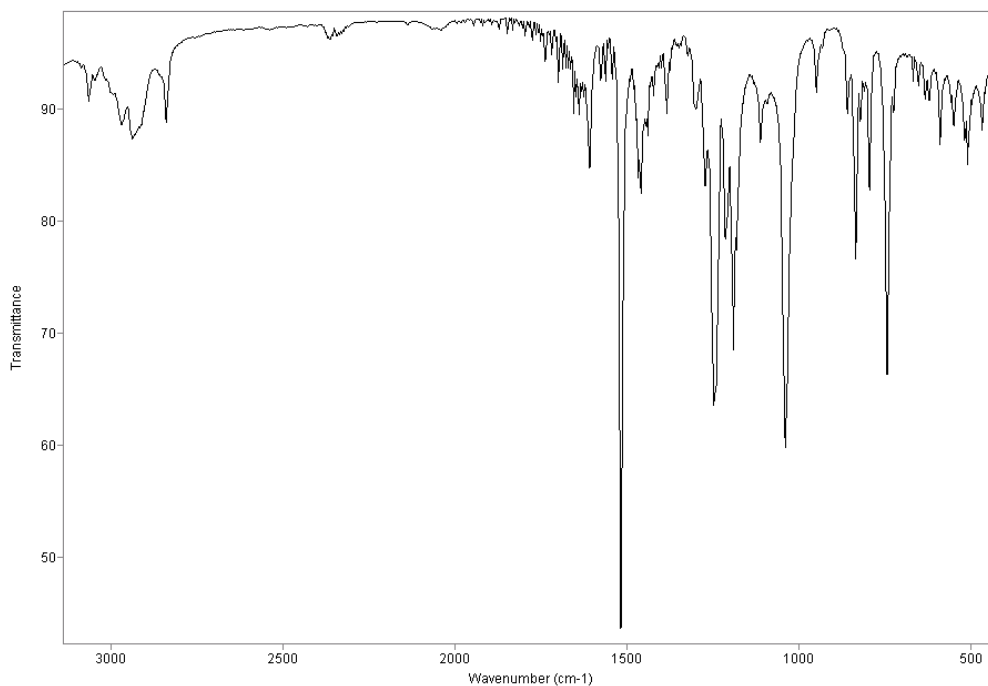


Abbildung 47: IR-Spektrum des Komplexes **16c**

Für die Fulven-Phosphole **16a** und **16b** werden entsprechende spektroskopische Befunde festgestellt.

Die treibende Kraft bei der Bildung der Komplexe **16** könnte die Abspaltung eines Moleküls Methanol sein (Abbildung 48). S. Nolan et al. stellten bei thermochemischen Untersuchungen zum Ligandenaustausch der Verbindung $(\text{Cp}^*\text{RuOR}_f)_2$ **h** ($\text{OR}_f = \text{OCH}_2\text{CF}_3$) mit verschiedenen Phosphornukleophilen und COD fest, dass bei Zugabe von COD im Überschuss eine CH-Aktivierung an einer Cp*-Methylgruppe stattfindet und Trifluorethanol aus dem Komplex eliminiert wird [52c].

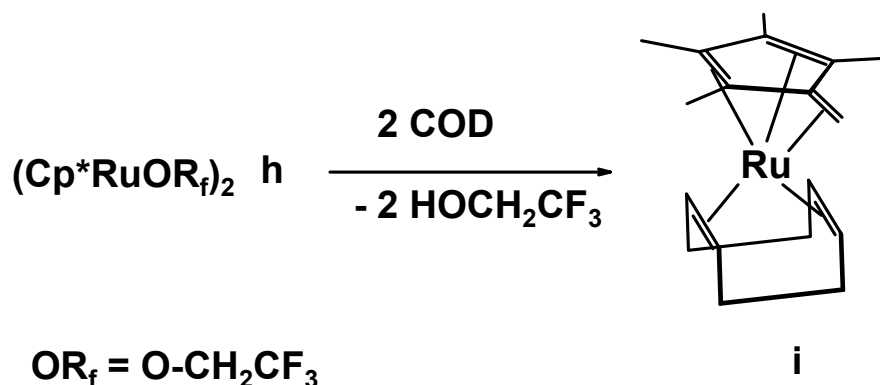


Abbildung 48: Bildung eines Tetramethylfulvenkomplexes aus einem Cp*-Komplex durch Eliminierung von 2 Molekülen Alkohol aus dem Komplex [38c]

Fulvenkomplexe entstehen ebenfalls, indem Cp*Ruthenium-Komplexe mit Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie p-Benzochinon umgesetzt werden [52].

Bei der Umsetzung von Cp*Rutheniumcyclopentatrienen mit P(OMe)₃ fand in einer ungewöhnlichen konzertierten Reaktion ein zweifacher nukleophiler Angriff an den Carbenkohlenstoffen unter reduktiver Eliminierung des Metalls aus dem Ruthenacyclopentatrien statt. Dies hatte zur Folge, dass sich die Struktur des Ruthenacyclopentatriens zu der des Phosphols umlagerte. Das von Ru(II) zu Ru(0) reduzierte Ruthenium ist nun an den Phospholring durch π-Koordination gebunden. Dabei kam es gleichzeitig auch zu der C-H-Aktivierung einer Methylgruppe am Cp*.

3.7.3 Reaktion des Ruthenacyclopentatriens **10c** mit PPh₃

Zu einer Lösung des Ruthenacyclopentatriens **10c** in CH₂Cl₂ wird bei 0°C eine äquimolare Menge PPh₃ zugesetzt. Da weder bei 0°C noch bei

Raumtemperatur eine Reaktion zu beobachten ist, wird die Reaktionslösung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des LM, Waschen mit Ether und anschließend Pentan wird ein hellroter Feststoff erhalten. Aus diesem können durch Aufbewahren einer mit Pentan überschichteten CH_2Cl_2 -Lösung bei -80°C nach 3 Wochen Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung **17** scheitert bisher daran, dass sich die in CDCl_3 gelöste Substanz während der Messung zersetzt und die Ausbeute nach der Kristallisation zur Zeit zu klein ist, um eine Wiederholung der Messungen zu gestatten. Im ESI-MS wird der Molekülonen-Peak der Verbindung **17** bei $m/z = 763$ nachgewiesen.

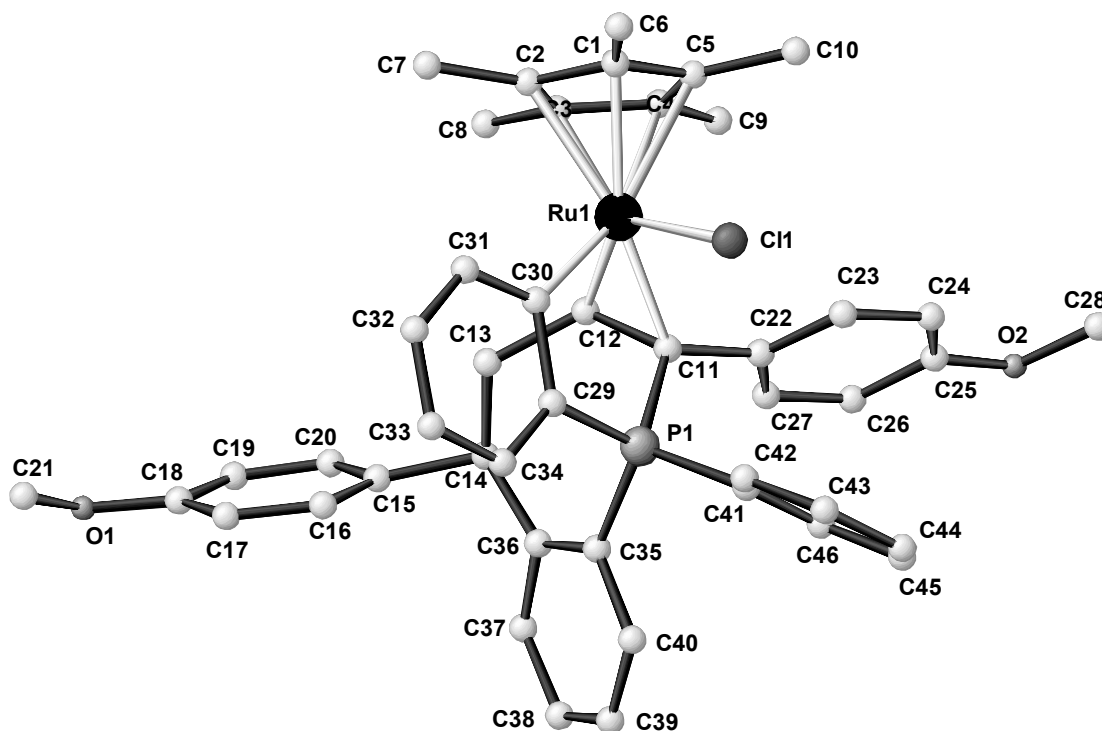


Abbildung 49: Struktur von 1-benzo-4,5-dihydro-2,5-di(*p*-Methoxyphenyl)-1-phenyl-1-(η^1 -1,2-phenylidyl)-2,3- η^2 -phosphepinium-(η^5 -pentamethyl-cyclopentadienyl)-ruthenium-chlorid **17** im Kristall

Der Komplex **17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die cyclische, ebene Struktur des Ruthenacyclopentatriens ist in diesem Molekül vollständig aufgehoben.

Der Bindungsabstand des Rutheniums zu den Kohlenstoffen C11 und C12 beträgt Ru-C= 211 pm bzw. 215 pm (Tabelle 11). Das Ruthenium ist nun durch π -Koordination an die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffen C11 und C12 gebunden.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel[°] von 17 im Kristall

Ru1-C30	204.0(8)	C30-Ru1C12	88.0(3)
Ru1-C12	211.1(7)	C30-Ru1C11	86.5(3)
Ru1-C11	215.2(6)	C30-Ru1-C1	111.8(3)
Ru1-C1	223.7(7)	C30-Ru1-Cl1	80.4(2)
Ru1-C2	227.3(7)	C11-Ru1-Cl1	89.9(2)
Ru1-C3	221.7(7)	C1-Ru1-Cl1	86.2(2)
Ru1-C4	229.5(8)	C12-Ru1-C3	82.4(3)
Ru1-C5	226.2(8)	C29-P1-C11	105.5(3)
Ru1-Cl1	243.3(2)	C29-P1-C35	111.2(4)
P1-C29	174.9(7)	C29-P1-C41	111.4(3)
P1-C11	178.0(7)	C22-C11-P1	116.9(5)
P1-C35	182.0(7)	P1-C11-Ru1	109.5(3)
P1-C41	183.2(7)	C13-C12-Ru1	120.0(5)
C11-C12	143.9(9)	C12-C13-C14	114.5(6)
C11-C22	149.1(9)	C36-C14-C15	110.4(6)
C12-C13	154.8(10)	C13-C14-C15	104.7(6)
C13-C14	155.4(8)	C36-C14-C13	118.2(6)
C14-C36	152.4(9)	C11-C12-C13	123.3(7)
C14-C15	155.5(10)		

Standardabweichung in Klammern

Der Abstand zwischen den beiden C-Atomen C11 und C12 hat sich gegenüber der Bindungslänge von 142 pm (Tabelle 5) der entsprechenden C-Atome im Ruthenacyclopentatrien **10c** nicht verändert, er beträgt 143 pm, und entspricht damit dem Abstand einer koordinierten Doppelbindung [47].

Die Doppelbindung, die sich im Ruthenacyclopentatrien zwischen C12 und C13 befand, ist durch die Hydrierung von C13 in eine Einfachbindung mit einer C-C-Bindungslänge von 154 pm umgewandelt. Die Hybridisierung von C13 ändert sich von sp^2 zu sp^3 . Vergleichbares gilt für die Bindung zwischen C13 und C14. Durch Hydrierung und Addition eines Phenylrings an C14 änderte sich dessen Hybridisierungsgrad ebenfalls von sp^2 zu sp^3 , der Bindungsabstand zwischen C13 und C14 vergrößerte sich infolgedessen auf 155 pm (Tabelle 11) und entspricht einem Einfachbindungsabstand. Die an die Doppelbindungen addierten H-Atome stammen aus den zwei ortho-metallierten Phenylringen des PPh_3 .

Da durch die Additionen an den α' - und β' -Kohlenstoffen des ehemaligen Ruthenacyclopentatriens die Bindungsordnung der C-C-Bindungen erniedrigt wird, ist das konjugierte π -System, das sich aus den flankierenden Phenylringen und dem Ruthenacyclopentatrien zusammensetzte, aufgebrochen.

Dies hat zur Folge, dass sich auch der Abstand zwischen dem α' -C-Atom C14 des vormaligen Ruthenacyclopentatriens und dem daran gebundenen C15 des Phenylrings um 10 pm auf nun 155 pm vergrößert hat (Tabelle 5 und Tabelle 11) und nun der Länge einer Einfachbindung entspricht. Der Bindungsabstand zwischen dem Kohlenstoff C11 und dem daran gebundenen Phenylkohlenstoff C22 ist ebenfalls etwas größer geworden und beträgt jetzt 149 pm (Tabelle 11) (im Vergleich zu 146 pm in **10c**, Tabelle 5).

Durch die ortho-Metallierung des ersten Phenylrings des PPh_3 und den anschließenden Ringschluss mit C14 bildete sich ein Benzophosphepinium-Derivat aus. Die Länge der neugebildeten C-C-Bindung zwischen C14 und C36 beträgt 152 pm und entspricht einer Einfachbindung. Durch den Ringschluss wird an C14 ein Chiralitätszentrum in das Molekül eingeführt.

Die zweite ortho-Metallierung am zweiten Phenylring des PPh₃ führt zur koordinativen Absättigung des Rutheniums mit einem Ru-C30-Bindungsabstand von 204 pm, der einer Ruthenium-Kohlenstoff-Einfachbindung entspricht. Die zweite ortho-Metallierung erzeugte am Phosphor das zweite neue Chiralitätszentrum im Molekül.

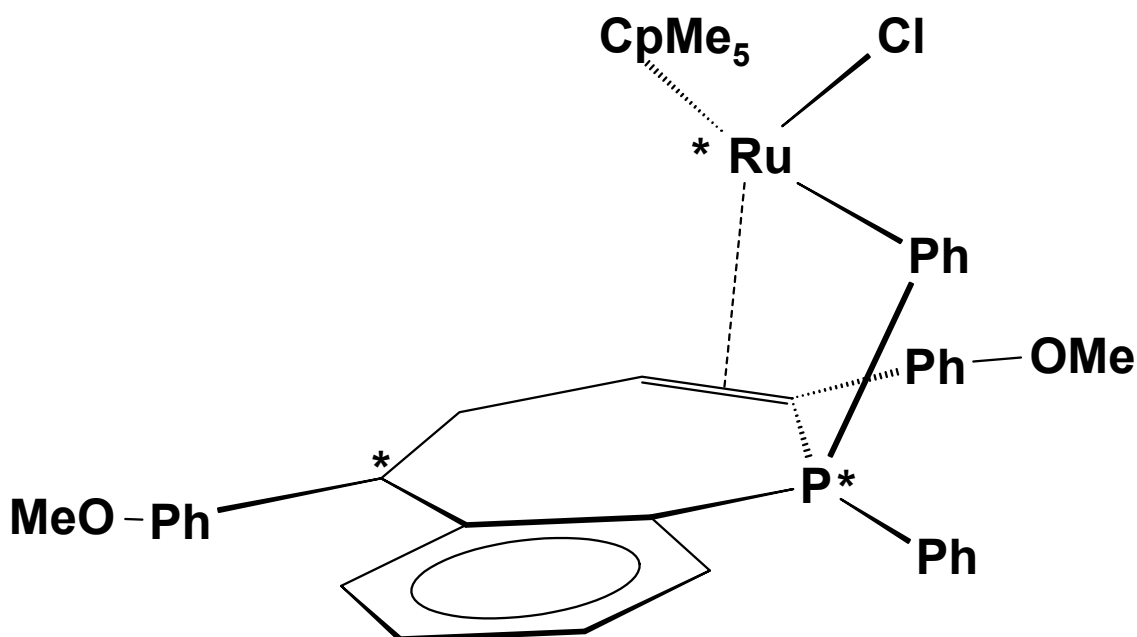


Abbildung 50: Vereinfachte Darstellung von 1-benzo-4,5-dihydro-2,5-di(*p*-Methoxyphenyl)-1-phenyl-1-(η^1 -1,2-phendiyl)-2,3- η^2 -phosphepinium-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenium-chlorid **17**.

Im Gegensatz zu den Reaktionen der Ruthenacyclopentatriene **10** mit PMe₃ und P(OMe)₃, die unter Abspaltung des Chlorids aus dem Molekül zu den kationischen, respektive neutralen Allylcarbenkomplexen **14** und **15** führen, bleibt im Komplex **17** die Ruthenium-Chlor-Bindung erhalten. Der nukleophile Angriff des PPh₃ an den α -Ringkohlenstoff des Ruthenacyclopentatriens führt zu einer Verminderung in der Bindungsordnung der Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung. Unter ortho-Metallierung des ersten Phenylrings des PPh₃ wird ein Wasserstoff erst auf das Rutheniumzentrum (vermutlich unter „ring-slippage“ des Cp*-Rings) dann auf den α' -Ringkohlenstoff verschoben. Da die Hydrierung

der Ru-C α' -Doppelbindung über das metallische Zentrum verläuft, ist sie vermutlich in Bezug auf den Kohlenstoff C14 stereoselektiv. Die Ruthenium-C14-Bindung öffnet sich und das so gebildete Carbenium-Ion greift den metallierten Phenylkohlenstoff elektrophil unter Ringschluss an, dabei wird das Ruthenium abgespalten. Durch den Ringschluss wird der zweite Phenylring des PPh₃ so zum Ruthenium gedreht, dass er sich genügend dicht am Metall befindet, um einer ortho-Metallierung durch das Ruthenium zugänglich zu sein. Das substituierte H-Atom wird auf den β' -Kohlenstoff C13 des ehemaligen Ruthenacyclopentatriens verschoben, und die Reaktion kommt auf dieser Stufe zum Stehen. Im Verlauf dieser Reaktion bildet sich zwischen C11 und C12 eine C=C-Doppelbindung aus, an die das Ru-Atom nun π -koordiniert ist.

Die in den vorigen Abschnitten vorgestellten Ergebnisse der Umsetzungen der Ruthenacyclopentatriene **10** mit den drei verschiedenen Phosphornukleophilen PMe₃, P(OMe)₃ und PPh₃ werden im folgenden Abschnitt zusammenfassend verglichen und mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert.

3.8 Diskussion der Reaktionen der Ruthenacyclopentatriene **10** mit Phosphornukleophilen

Allylcarbenkomplexe sind auch durch Ringöffnungsreaktionen von Ruthenium-Cyclobutadienylkomplexen zugänglich [53]. So setzten M. Crocker et al. einen $[\text{CpRu}(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)][\text{BF}_4]$ -Komplex unter UV-Bestrahlung mit PPh_3 oder $\text{P}(\text{OMe})_3$ um und erhielten als Produkte Komplexe, bei denen der Carbonylligand am Rutheniumzentrum gegen einen Phosphorliganden ausgetauscht wird. Bei diesen Reaktionen gibt es keinen Hinweis darauf, dass ein nukleophiler Angriff des Phosphors am Cyclobutadienring stattfand.

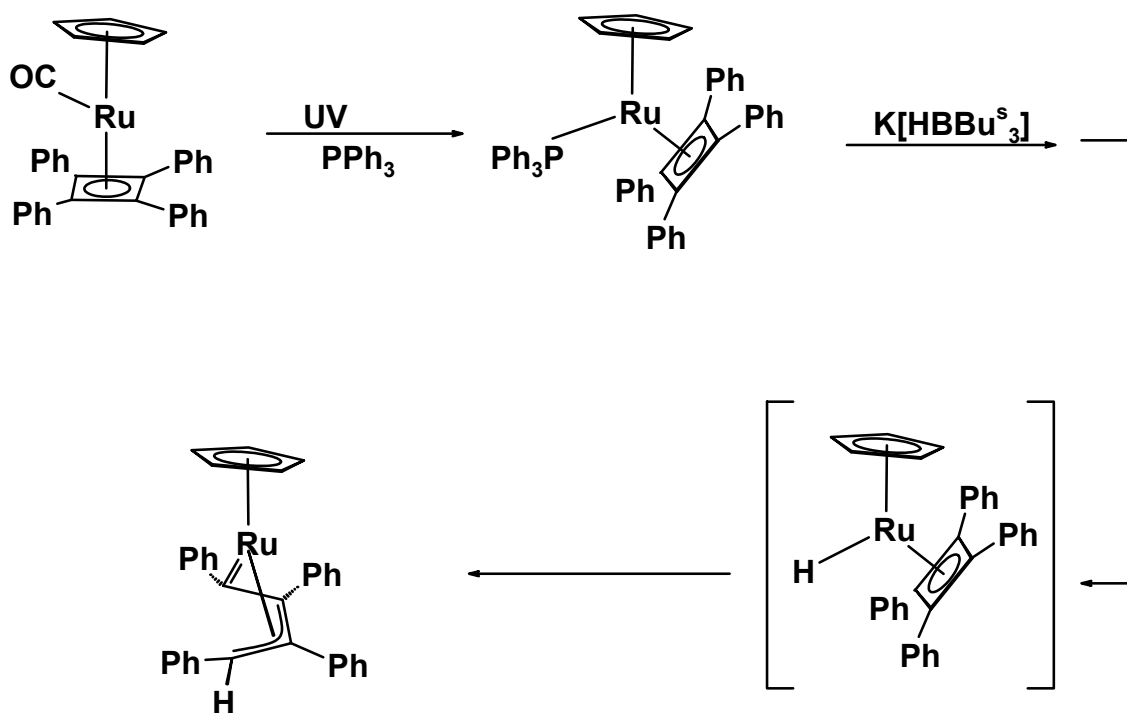


Abbildung 51: Umsetzung eines $\text{CpRu}(\eta^4\text{-Butadienyl})\text{PPh}_3$ -Komplexes mit einem Hydrid liefert einen Allylcarbenkomplex als Produkt [53].

Die anschließende Umsetzung mit $K[BHBU^s_3]$ führte zur Anlagerung des Hydrids an ein Cyclobutadienyl-Kohlenstoff, gefolgt von einer Umlagerung zu einem Allylcarbenkomplex, in welchem der Phosporligand wieder abgespalten wird.

Da das Hydrid bei dieser Reaktion auf der Aussenseite der C_4 -Kette oder pseudo-syn angelagert wird, ist ein Metallhydrid als Zwischenstufe wahrscheinlich (Abbildung 51).

Kirchner und Mitarbeiter [42] schlagen für die Reaktion von $CpRu(PR_3)(CH_3CN)_2$ mit Acetylenen einen Mechanismus vor (Abbildung 52), bei dem der Phosphinligand in einem intermediär gebildeten Ruthenacyclopentatrien am Metallzentrum verbleibt und in einem Folgeschritt an den Carbenkohlenstoff wandert, an dem ein Proton sitzt, der also sterisch weniger abgeschirmt und reaktiver ist.

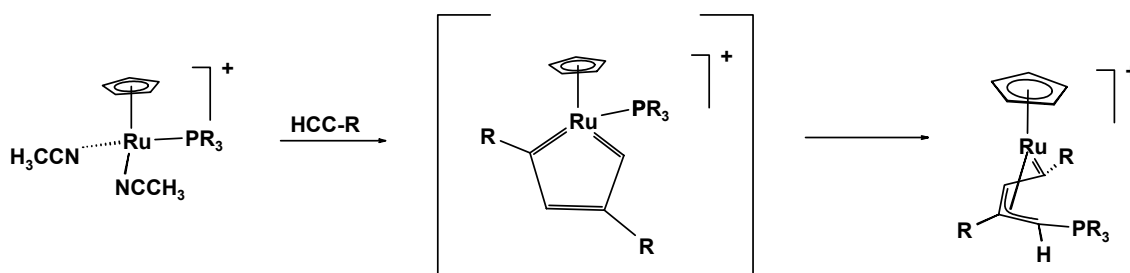


Abbildung 52: Reaktion eines $CpRu$ -Nitril-Komplexes mit Acetylenen zu einem Allylcarben [42]

Mit der Absicht, das Ruthenacyclopentatrien als Zwischenprodukt fassbar zu machen, ersetzten Kirchner et al. den Phosphinliganden im Eduktkomplex durch $SbPh_3$. Durch das größere und weniger nukleophile Stibin sollte ein nukleophiler Angriff auf ein α -C-Atom verhindert werden [43]. In den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren konnten die Resonanzsignale eines intermediär auftretenden Ruthenacyclopentatriens detektiert werden. Die Resonanzsignale (z.B. wurden im ^{13}C -NMR die Resonanzsignale bei 330 und 171 ppm den C_α und C_β – Ringkohlenstoffatomen zugeordnet) verschwanden jedoch im Laufe

einer Stunde und wurden durch die jeweiligen Resonanzsignale für das Butadienylcarben als das stabilere Umlagerungsprodukt ersetzt (Abbildung 53).

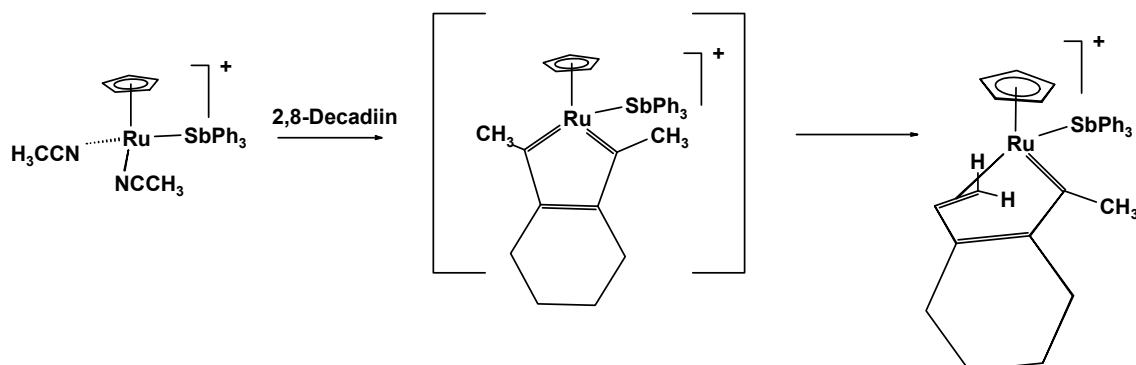


Abbildung 53: Bildung eines CpRu-Butadienylcarbena mit einem kationischen Ruthenacyclopentatrien als Zwischenstufe [43].

Die Addition von Phosphornukleophilen an Ruthenacyclopentatriene **10** unter Ausbildung von Allylcarbenen **14*Cl** und **15** kann also über zwei Wege verlaufen. Einerseits besteht die Möglichkeit, dass sich ein cyclischer Übergangszustand aus Ruthenium, Carben und Phosphin bildet, für diese Variante haben Kirchner et al neue Indizien vorgelegt [43].

Bei den neutralen Allylcarbenen **15** würde in einem anschließenden Schritt aus dem P(OMe)₃-Fragment eine Methylgruppe abgespalten, so dass Chlormethan aus dem Molekül eliminiert wird.

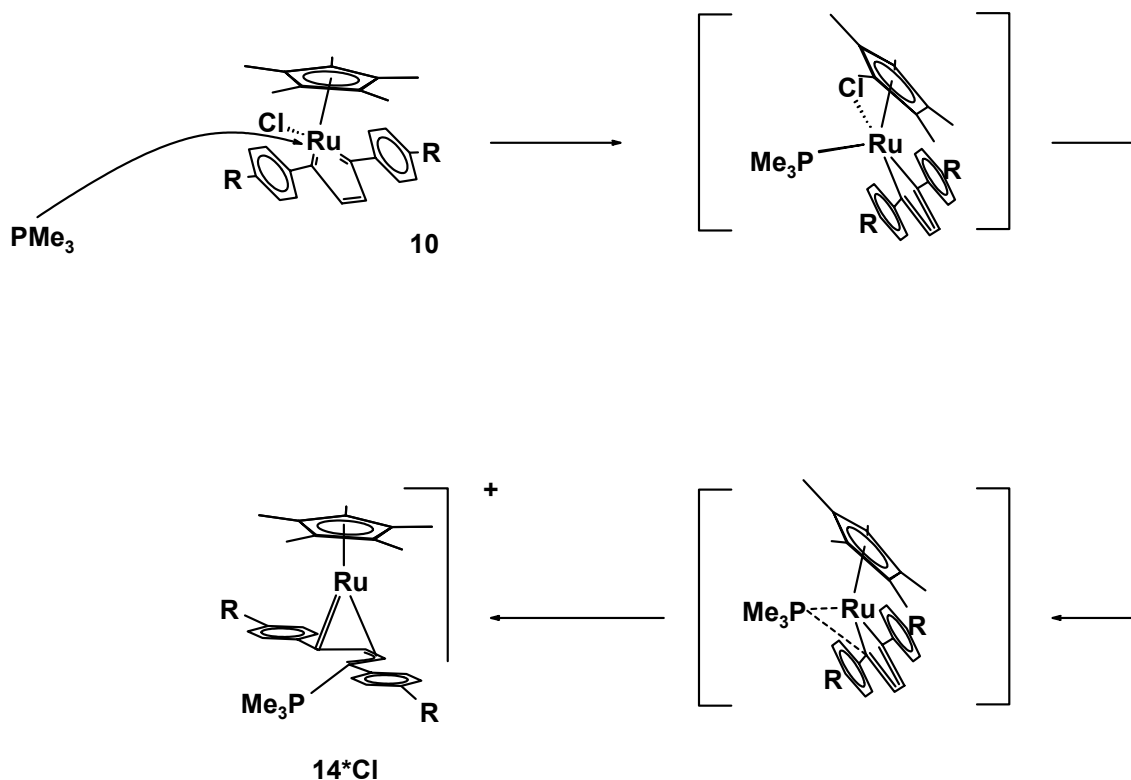


Abbildung 54: Möglicher Mechanismus der Allylcarbenbildung.

Die andere Möglichkeit ist die Abspaltung des Phosphorliganden vom Metall unter Ausbildung einer 16 VE-Spezies, bei der das Phosphin anschließend direkt mit dem Carben reagiert, ähnlich wie in den $\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PPh}_3$ -Komplexen von Kirchner et al. [42]. Ganz auszuschließen ist diese zweite Variante nicht, da für die Reaktion von $\text{Cp}(\text{PPh})_3\text{Cobaltacyclopentadien}$ mit Phosphornukleophilen die Abspaltung des PPh_3 -Liganden den einleitenden Schritt darstellt [51]. Abschließend lässt sich zu dem Reaktionsmechanismus der Allylcarbene bemerken, dass der in Abbildung 54 vorgestellte Mechanismus über einen cyclischen Übergangszustand wahrscheinlich ist, aber durchaus auch andere Mechanismen denkbar sind.

Bei der Entstehung der Fulven-Phosphole ist ein Reaktionsverlauf denkbar (Abbildung 55), der einem von Yasufuku et al. [51] für die Umsetzung von Cobaltacyclopentadienen mit Phosphornukleophilen vorgeschlagenem Weg

verwandt wäre. Als einleitender Schritt der Fulvenphosphol-Bildung würde das P(OMe)_3 am Metallzentrum nukleophil addiert.

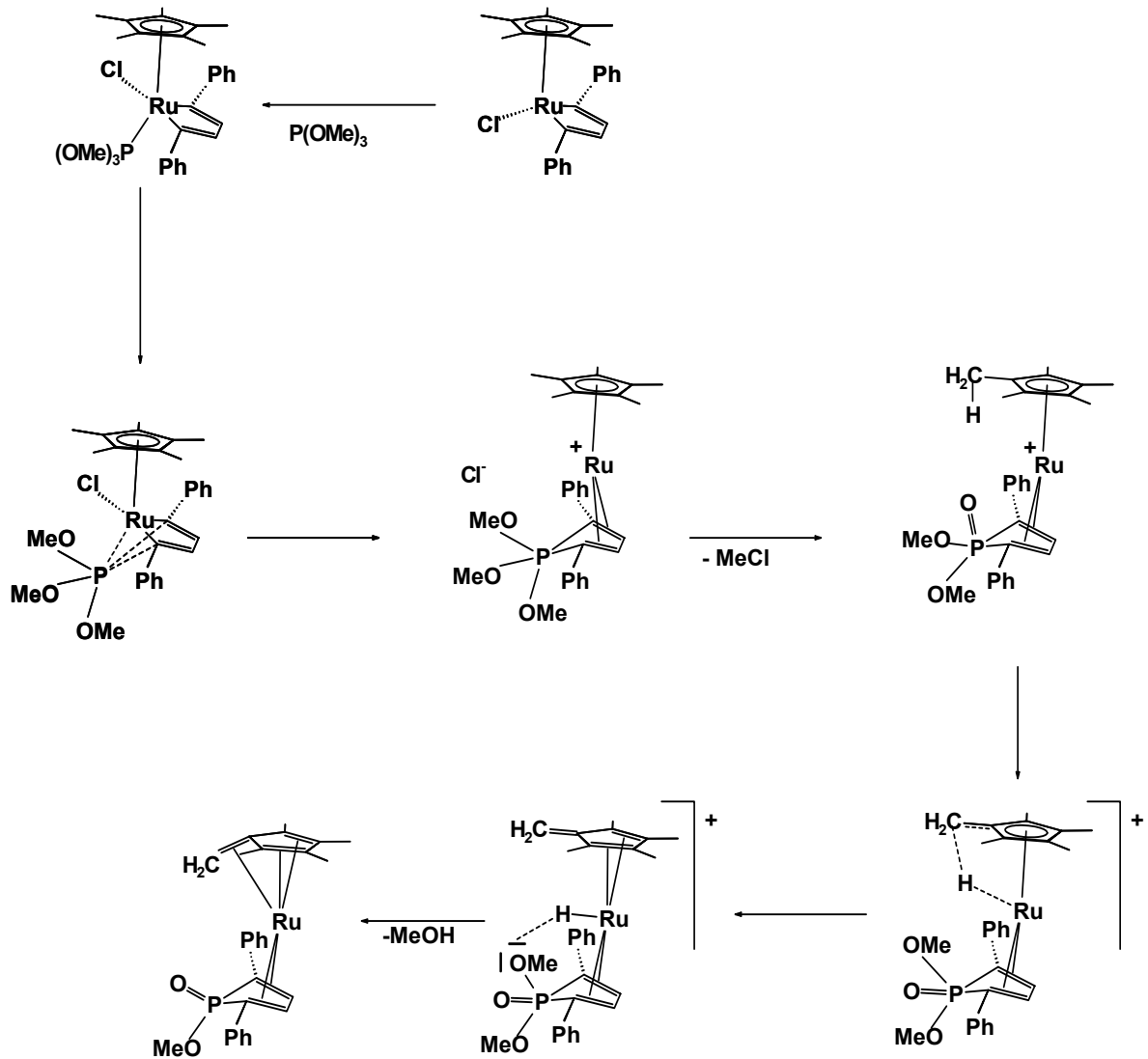


Abbildung 55: Vorschlag für einen Mechanismus zur Bildung der Fulven-Phospholkomplexe.

Das Phosphit könnte in einer 1,4-Cycloaddition mit beiden Carbenen gleichzeitig reagieren. Dies geschähe unter Eliminierung von Methylchlorid aus dem Komplex und Bildung einer kationischen 16 VE-Zwischenstufe. Als nächster Schritt in der Reaktionsfolge würde die CH-Aktivierung einer Cp^* -

Methylgruppe erfolgen. Ein Hydrid würde auf das Ruthenium übertragen und in der Folge als Proton auf eine Methoxygruppe am Phosphor übertragen, so dass Methanol aus dem Molekül eliminiert wird und ein neutraler 18 VE-Komplex entsteht.

Die zweite mögliche Reaktionsfolge (Abbildung 56) ginge davon aus, dass das Fulvenphosphol **16** ein Folgeprodukt des Allylcarbens **15** sein könnte. Das bereits an einen Kohlenstoff gebundene Phosphonat würde unter Eliminierung von Methanolat mit dem zweiten Carben-Kohlenstoff reagieren. Dabei würde die Ruthenium-Kohlenstoffbindung reaktiv gespalten und eine Ru(I)-Zwischenstufe gebildet werden.

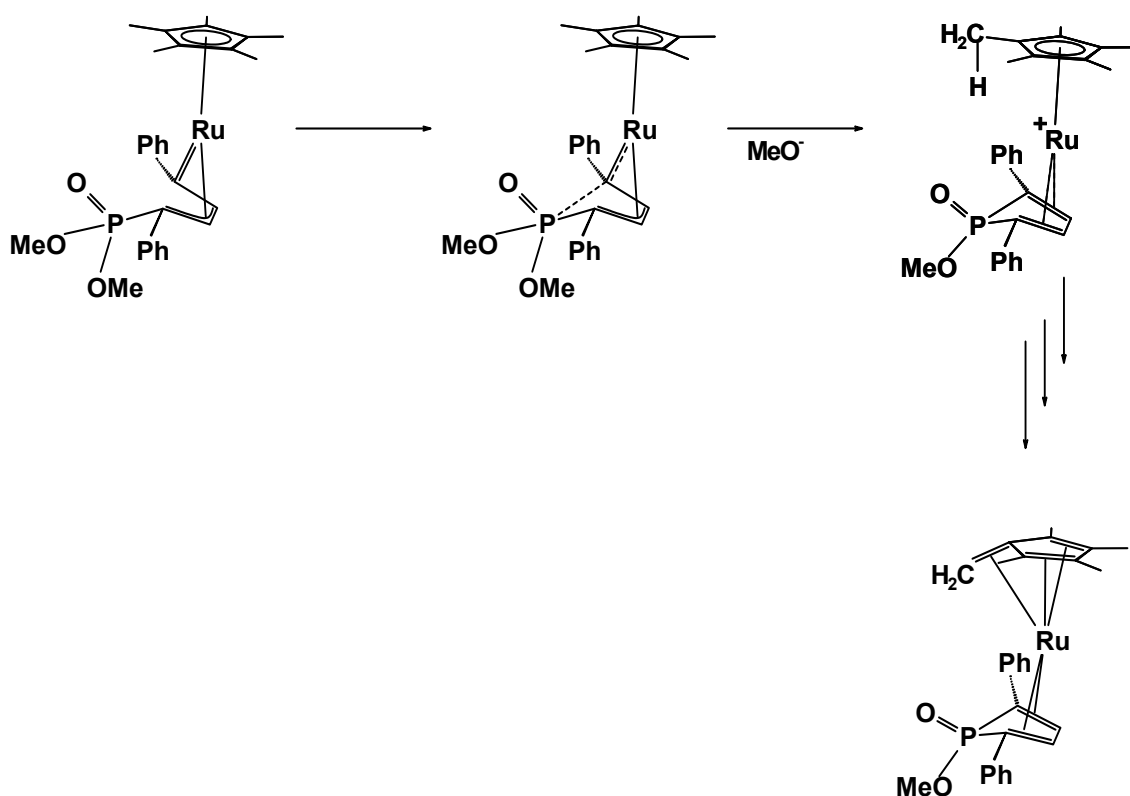


Abbildung 56: Fulven-Phospholkomplexe als Folgeprodukte der Allylcarbene

Die nächsten Schritte in dieser Reaktionsfolge könnten wie in Weg A verlaufen und so vom 16 VE-Komplex **15** über eine kationische Zwischenstufe zum 18 VE-Komplex **16** führen. Die Abspaltung von Alkohol wird von S. Nolan et al. [52c] für die Reaktion von (Cp^*RuOR_f) mit COD vorgeschlagen (Abbildung 48)

und wird von Caulton et al. [54] für deren Systeme bei der Reaktion mit Wasserstoff nachgewiesen.

Dieser Reaktionsweg kann allerdings ausgeschlossen werden, da die Zugabe von Methanol keinen Einfluss auf die Produktverteilung hat und nicht zu einer Rückreaktion der Fulven-Phosphole **16** zu den Allylcarbenen **15** führt. Die Allylcarbene **15** bilden keine Vorstufe für die Fulven-Phosphole **16**.

Der einleitende Schritt aller hier beschriebenen Reaktionen von Phosphornukleophilen mit Ruthenacyclopentatrienen scheint sowohl für **15** als auch für **16** und **17** der nukleophile Angriff des Phosphoratoms am Rutheniumzentrum zu sein [43, 51].

Je nachdem ob ein Carbenkohlenstoff oder beide Carbenkohlenstoffe in die Reaktion einbezogen werden, führen die nachfolgenden Schritte bei PMe_3 bzw. P(OMe)_3 entweder zu den Allylcarbenen **14** respektive **15** oder zu Fulvenphospholen **16**.

Die Reaktion von PPh_3 mit **10c** wiederum verläuft in eine völlig neue Richtung, da sich hier die ortho-Positionen der Phenylringe ebenfalls als reaktive Zentren darstellen und in den Reaktionsverlauf involviert werden. In einer konzertierten intramolekularen Reaktionsabfolge werden zwei chirale Zentren in die neue Verbindung **17** eingeführt. Mit dieser Reaktion würde sich ein einfacher Zugang zu enantiomerenreinen Phosphepinen eröffnen, die üblicherweise nur in aufwändigen Synthesen zugänglich sind. Dies könnte interessant sein, da z. B. Dibenzophosphepine Phosphoranaloga zu bekannten Antidepressiva darstellen [55]. Die erste metallorganische Phosphepin-Verbindung wurde 1975 von Winter vorgestellt [56]. Er setzte mono-ortho-lithiiertes Tolan mit PPhCl_2 zu di(o-Tolanyl)Phenylphosphin um. In einem zweiten Reaktionsschritt mit $\text{Rh(PPh}_3)_3\text{Cl}$ konnte daraus ein Cyclobutadienyl-di(Phenyl)phosphepin-Rhodiumkomplex erhalten werden (Abbildung 57).

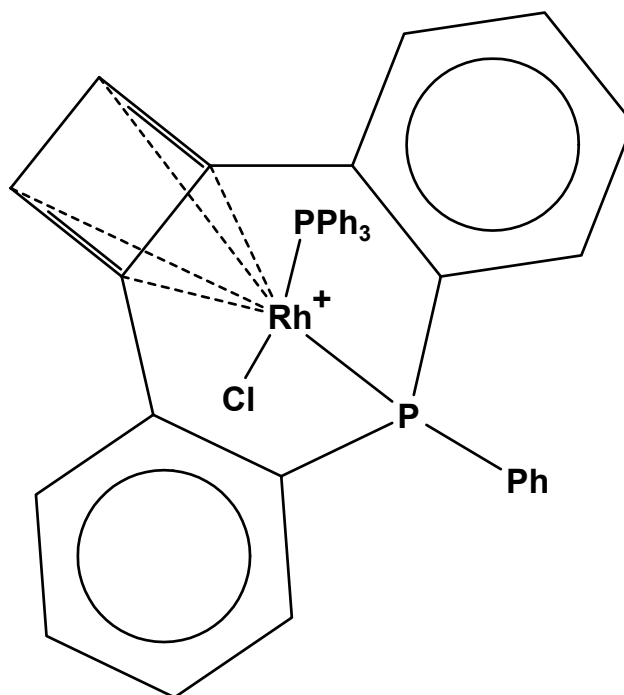


Abbildung 57: Rhodium-Phosphepin-Komplex von W. Winter [56]

Im gleichen Jahr veröffentlichte Winter die Reaktion von 2 Äquivalenten Phenylacetylen mit einem Äquivalent $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, das in einer Cyclisierungsreaktion unter anderem ebenfalls das Rhodiumphosphepin ergab [57].

Die bisher erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass für die Cp^*Ru thenacyclopentatriene **10** ebenso das in großem Maße substrat-abhängige Reaktionsverhalten gilt, das bereits für die Umsetzungen von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3** mit Acetylenen gefunden wurde.

3.9 Synthese und Reaktionen von $(\text{CpMe}_4)\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3a**

Sowohl $\text{CpRu}(\text{COD})\text{Cl}$ als auch $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ reagieren mit Phenylacetylderivaten zu Ruthenacyclopentatrienen, deren chemische und spektroskopischen Eigenschaften sich unterscheiden. Daher ist ein Ziel der Arbeit die Modifikation der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Ruthenacyclopentatriene auch durch Variation des Cp-Liganden. Dies wird erreicht durch den Wechsel von Pentamethyl-Cp zu Tetramethyl-Cp. CpMe_4 -Systeme sind bisher kaum untersucht worden, z.B. ist im Gegensatz zu den Cp- und Cp^* -Liganden keine Synthese für $(\text{CpMe}_4)\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3a** bekannt. $(\text{CpMe}_4)\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3a** wird nach der für $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ bekannten Synthesevorschrift mit 30% Ausbeute dargestellt [58] (Abbildung 58) und wird durch ^1H -NMR-sowie $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

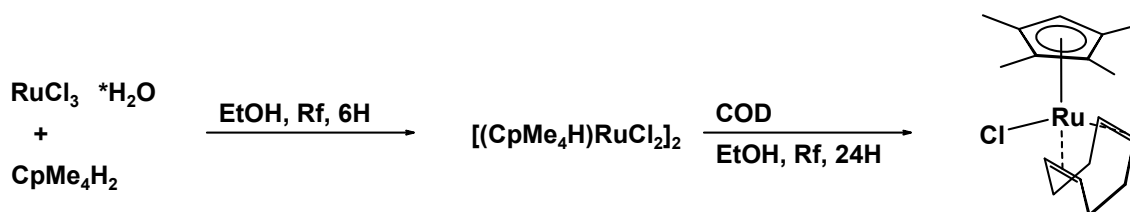


Abbildung 58: Darstellung von $(\text{CpMe}_4)\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3a**.

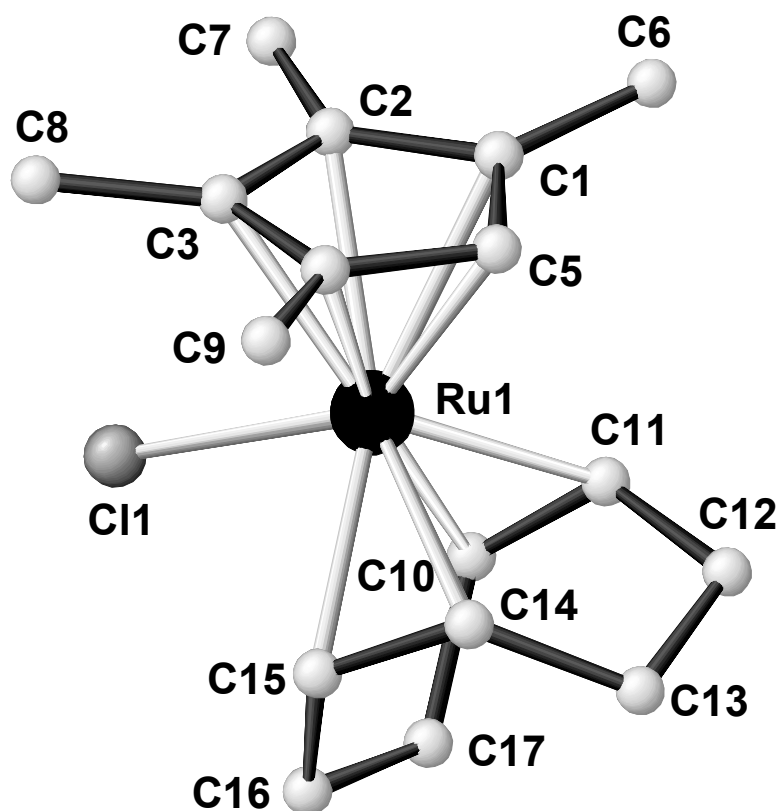


Abbildung 59: Struktur von $(\text{CpMe}_4)\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3a** im Kristall.

Einkristalle für die Röntgenstrukturbestimmung werden durch Aufbewahren einer Pentan-Lösung bei -80°C für 2 Wochen gewonnen. **3a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1.

Der Cp-Ring ist nicht symmetrisch an das Rutheniumatom koordiniert, wie an den unterschiedlichen C-Ru-Bindungsabständen zu sehen ist (Tabelle 12), sie liegen im Bereich von 218 nm bis 228 nm. Der kürzeste Ru-C-Bindungsabstand wird dabei für den unsubstituierten Kohlenstoff C5 gemessen. Im $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ variieren die Cp-C-Ru-Bindungsabstände zwischen 221 und 228 nm, die leicht unsymmetrische Koordination des Cp-Ringes tritt hier ebenfalls auf [59].

Innerhalb des Cyclopentadienrings variieren die C-C-Bindungsabstände etwas. Dabei sind die kürzesten Bindungen zwischen C1-C2 und C3-C4 zu messen mit jeweils 140.9 nm. Die längste Bindung befindet sich zwischen C2 und C3 mit 145.1 nm.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [nm] und Winkel [°] von **3a** im Kristall

Ru1-Cl1	246.1(6)	C14-Ru1-C11	78.22(9)
Ru1-C1	228.2(2)	C15-Ru1-C10	79.33(8)
Ru1-C2	225.4(2)	C5-Ru1-C11	95.48(8)
Ru1-C3	224.5(2)	C5-Ru1-C14	85.66(8)
Ru1-C4	222.9(2)	C10-Ru1-Cl1	78.36(6)
Ru1-C5	218.3(2)	C15-Ru1-Cl1	82.04(6)
Ru1-C10	222.7(2)	C10-C11-C12	125.1(2)
Ru1-C11	221.6(2)	C11-C12-C13	113.0(2)
Ru1-C14	221.5(2)	C3-Ru1-Cl1	82.96(5)
Ru1-C15	220.2(2)	C2-Ru1-Cl1	88.47(5)
Ru1-Cl1	246.1(6)		

Standardabweichung in Klammern

Im ^1H -NMR-Spektrum von **3a** geben die Methylprotonen des Tetramethyl-Cp zwei Singuletts als Resonanzsignale, die bei $\delta = 1.47$ ppm und $\delta = 1.60$ ppm auftreten und jeweils 6 Protonen entsprechen. Das direkt am Cp-Ring sitzende Proton liefert ein Resonanzsignal bei $\delta = 4.22$ ppm. Es fällt dabei mit einem der Resonanzsignale der olefinischen Protonen des COD zusammen, beide Signale zusammen entsprechen 3 Protonen. Das zweite Resonanzsignal für die Olefin-Protonen des COD tritt bei $\delta = 3.8$ ppm als ein zwei Protonen entsprechendes Multiplett auf. Bei $\delta = 2.5$ ppm (2H) und bei $\delta = 1.9$ ppm (6H) treten die Resonanzsignale der aliphatischen Protonen des COD als Multiplettsignale in Erscheinung. Das Erscheinungsbild dieser Signale ist den entsprechenden COD-Resonanzsignalen des $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3** vergleichbar.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3a** zeigt ebenfalls eine sehr weite Auftrennung der Resonanzsignale des Tetramethyl-Cp. Für die Methyl-Kohlenstoffatome sind zwei Resonanzsignale bei $\delta = 9.2$ ppm und $\delta = 11.0$ ppm zu sehen. Für die methylsubstituierten Ringkohlenstoffe treten ebenfalls zwei Resonanzsignale in Erscheinung, bei $\delta = 98.1$ ppm und $\delta = 96.6$ ppm. Der unsubstituierte

Ringkohlenstoff liefert ein Resonanzsignal bei $\delta = 81.7$ ppm. Für die Kohlenstoffatome des COD sind vier Resonanzsignale zu sehen, jeweils bei $\delta = 84.9$ ppm, 82.6 ppm, 31.4 ppm und 28.5 ppm. Die Resonanzsignale, die bei tieferem Feld erscheinen, sind dabei den an das Rutheniumzentrum koordinierten Kohlenstoffatomen der Doppelbindungen zuzuordnen.

3.9.1 Umsetzungen des $(\text{CpMe}_4)\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3a mit Phenylacetylen und *p*-Methoxyphenylacetylen**

Die Umsetzungen des $(\text{CpMe}_4)\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3a** mit Phenylacetylen und *p*-Methoxyphenylacetylen werden unter den gleichen Bedingungen wie die Reaktionen mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3** durchgeführt.

3a wird bei 0°C in THF vorgelegt, und die Acetylene jeweils in 10-fachem Überschuss zugesetzt. Die Reaktionsdauer konnte deutlich kürzer gehalten werden, als bei den Umsetzungen mit **3**, sie betrug nur ca. 30 min für die Umsetzung mit Phenylacetylen und 5 min für die Umsetzung mit *p*-Methoxyphenylacetylen.

Bei der Umsetzung von **3a** mit Phenylacetylen findet nach ca. 5 min eine Farbänderung von gelborange nach dunkelgrün statt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Rückstände im Vakuum wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet und erstarrt glasartig. Die ^1H -NMR, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, und IR-spektroskopischen Daten des Rückstands zeigen, dass ein Produktgemisch vorliegt. Resonanzsignale für Carbenkohlenstoffe sind im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht zu sehen. Das Gemisch konnte weder durch Extraktion mit Pentan, Säulenchromatographie (silanisierter Kieselgel/ CH_2Cl_2 , trockeneisgekühlt), noch durch Kristallisationsversuche von mit Pentan überschichteten CH_2Cl_2 -Lösungen getrennt werden.

Die Umsetzung von **3a** mit p-Methoxyphenylacetylen führt zu dem 2,5-disubstituierten Cp*Ruthenacyclopentatrien **10f**. Bereits 5 min nach Zugabe des Acetylens findet eine Farbänderung von gelborange nach dunkelrot statt, daher wird die Reaktion abgebrochen. Der Umsatz von **3a** betrug zu der Zeit 40%, wie das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt: Das Verhältnis der Resonanzsignale der Tetramethyl-Cp-Protonen von Produkt und Edukt stehen in einem Verhältnis von 40 : 60. Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit trat wie bei der Umsetzung mit Phenylacetylen ein nicht trennbares Produktgemisch auf.

10f wird durch ^1H -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie im Rohprodukt charakterisiert, im ESI-MS zersetzt es sich. Das Produkt ist sowohl als Feststoff als auch in Lösung temperaturempfindlich und zersetzt sich als Feststoff bereits innerhalb von 16 Stunden. NMR-Spektren werden bei -30°C aufgenommen.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **10f** liefern die Protonen des Ruthenacyclopentatrienrings ein Singulett bei 7.48 ppm, dies ist deutlich weiter tieffeldverschoben, als bei allen anderen hier vorgestellten Ruthenacyclopentatrienen (Kapitel 3.4). Die Resonanzsignale der Phenylprotonen erscheinen als zwei Dubletts jeweils bei 7.12 ppm und 6.67 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 8.2 Hz. Das Ringproton des Tetramethyl-Cp gibt ein Resonanzsignal bei 4.42 ppm und ist im Vergleich zum Edukt **3a** tieffeldverschoben. Das Resonanzsignal der Methoxygruppen ist als ein 6 Protonen entsprechendes Singulett bei 3.75 ppm zu sehen. Schließlich liefern die vier Methylgruppen am Cp zwei Singuletts als Resonanzsignale, die im Vergleich zum Edukt **3a** hochfeldverschoben bei 1.60 ppm und 1.17 ppm erscheinen und jeweils 6 Protonen entsprechen.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **10f** ist das Resonanzsignal der Carbenkohlenstoffe bei 262 ppm zu sehen, in einem für Dicarbene typischen Bereich. Die methoxysubstituierten Kohlenstoffe der Phenylringe liefern ein Resonanzsignal bei 158 ppm. Die β -Kohlenstoffe des Ruthenacyclopentatriens geben ein Resonanzsignal bei 153 ppm. Die Resonanzsignale der Phenylsubstituenten sind bei 126 ppm und 114 ppm zu finden. Die methylsubstituierten Kohlenstoffe im Cp-Ring liefern zwei Resonanzsignale bei 109 ppm und 104 ppm, der

unsubstituierte Cp-Ring-Kohlenstoff erzeugt ein Resonanzsignal bei 86 ppm. Diese drei Signale sind im Vergleich zum Edukt **3a** tieffeldverschoben. Das Resonanzsignal der Methoxykohlenstoffs erscheint bei 55 ppm. Die Resonanzsignale der Methylkohlenstoffe des Cp treten bei 11 ppm und 9.2 ppm auf.

Bis auf die Resonanzsignale für das am Cp-Ring gebundene Proton sowie den entsprechenden Kohlenstoff ähneln die NMR-Spektren von **10f** denen von **10c** (Kapitel 3.4.3). Die Resonanzsignale des am Cp-Ring befindlichen Protons und des dazugehörigen Kohlenstoffatoms sind ihrer Lage nach eher mit denen des Cp-Ruthenacyclopentatriens von Singleton et al. zu vergleichen [17].

Da die Reaktion von **3a** mit Phenylacetylen und p-Methoxy-phenylacetylen wenig selektiv war und eine Reinigung der temperatur- und luftempfindlichen Produkte sich als aufwendig erwies, wird in dieser Arbeit von weiteren Umsetzungen mit **3a** abgesehen.

Die Umsetzungen zeigen aber auch, dass mit $(\text{CpMe}_4)\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3a** und Phenylacetylenen Ruthenacyclopentatriene erhalten werden können, auch wenn Reaktionsführung und Aufarbeitung noch optimiert werden müssen.

3.10 Weitere Umsetzungen der Ruthenacyclopentatriene 10

Zur Erhellung des Reaktionsverlaufs der Cyclotrimerisierung von Acetylenen mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3** wäre die Isolierung weiterer Zwischenstufen zweckdienlich. Bisher konnte gezeigt werden, dass die Ruthenacyclopentatriene **10** ein zentrales Zwischenprodukt bei der Synthese von 1,2,4-substituierten Benzolderivaten darstellen (Kapitel 3.4). Ein weiteres Bindeglied wurde mit der $\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,4\text{-triphenyl})\text{benzol}$ -Sandwich-Verbindung **11** aufgedeckt (Kapitel 3.4.1). Ebenso scheint die zweikernige Ruthenacyclopentadien-Verbindung **7** für die Bildung symmetrisch substituierter Benzole eine Rolle zu spielen (Kapitel 3.3.1). Mechanistisch ist aber weiterhin unklar, ob der Einbau einer weiteren Acetylen-Einheit in die Ruthenacyclopentatriene im Sinne einer [4+2]-Cycloaddition verläuft und so zum Benzol führt. Alternativ dazu wäre die Bildung eines 7-Ringsystems mit anschließender reduktiver Eliminierung des Rutheniums denkbar. Im Folgenden werden daher die Reaktionen des Ruthenacyclopentatriens **10a** mit 1,2-Diphenylacetylen bzw. Acetylen-MgBr vorgestellt und die Ergebnisse besprochen.

3.10.1 Reaktion des Ruthenacyclopentatriens 10a mit 1,2-Diphenylacetylen

Um eine der angenommenen Zwischenstufen darzustellen, wurde das Ruthenacyclopentatrien **10a** mit 1,2-Diphenylacetylen umgesetzt. Aus den oben beschriebenen Versuchen ist bekannt, dass sich 1,2-Diphenylacetylen mit

Cp*Ru(COD)Cl **3** nicht cyclisieren lässt. Es scheint daher geeignet zu sein, einen Koordinationskomplex mit einem Ruthenacyclopentatrien **10** zu bilden. Zu diesem Zweck wird **10a** mit 1,2-Diphenylacetylen zur Reaktion gebracht. **10a** wird in CH₂Cl₂ mit 1,2-Diphenylacetylen in Gegenwart von TlPF₆ als einem chloridabstrahierenden Reagenz versetzt, mit dem Ziel, eine Koordinationsstelle am Ruthenium freizumachen. (Abbildung 60).

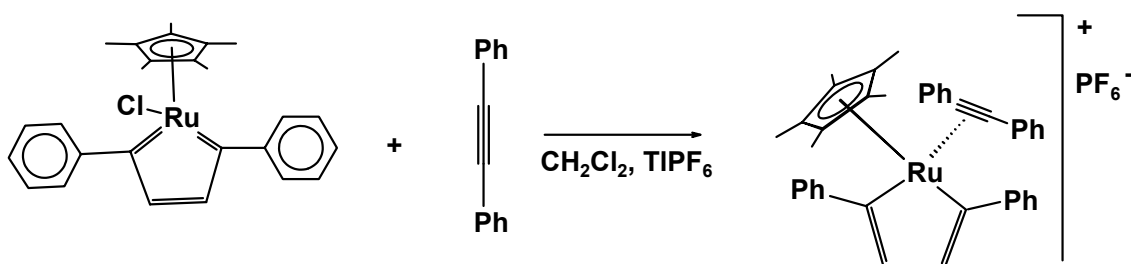


Abbildung 60: Reaktion von **10a** mit 1,2-Diphenylacetylen.

Im IR-Spektrum des Rohprodukts sind zwei scharfe Banden bei 2025 cm⁻¹ und 1971 cm⁻¹ zu sehen. Im IR-Spektrum des unkoordinierten Diphenylacetylen treten in diesem Bereich keine Banden aufgrund der Symmetrie des Moleküls auf. Die Absorptionsbanden des freien Phenylacetylen treten bei 2109 cm⁻¹ auf; im Vergleich zu dieser Absorptionsbande sind die beiden neu auftretenden zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies spricht dafür, dass das Diphenylacetylen mit dem Ruthenacyclopentatrien unter Bildung eines neuen Adduktes reagiert hat. Im ¹³C{¹H}-NMR sind die Resonanzsignale für die α-Kohlenstoffe des Ruthenacyclus zu tieferem Feld verschoben auf δ= 196.6 ppm, ebenso wie die Resonanzsignale für die β-Kohlenstoffatome, die sich bei δ=146.7 ppm wiederfinden. Im Vergleich mit literaturbekannten Ruthenacyclopentadienen von Yi et al. [11], die im ¹³C{¹H}-NMR für die α-C-Atome Resonanzsignale bei δ= 200 ppm und für die β-C-Atome bei δ= 177 ppm zeigen, sprechen diese chemischen Verschiebungen dafür, dass hier ein Ruthenacyclopentadien vorliegt. Die Resonanzsignale für die Cp*-

Ringkohlenstoffe liegen bei $\delta = 99.8$ ppm, für die Methylkohlenstoffe des Cp* liegen sie bei $\delta = 8.5$ ppm. Die Resonanzsignale für die π -koordinierten Acetylenkohlenstoffe des Diphenylacetylens sind im Vergleich zum freien Diphenylacetylen von $\delta = 89.3$ ppm zu $\delta = 65.8$ ppm verschoben [7].

Die bisher erhaltenen Daten sprechen dafür, dass aus **10a** mit 1,2-Diphenylacetylen ein Ruthenacyclopentadien mit π -koordiniertem Diphenylacetylen gebildet wird. Zur vollständigen Sicherheit bedarf es jedoch noch einer Röntgenstrukturanalyse, die mangels geeigneten Kristallen noch nicht durchgeführt werden konnte.

3.11 Umsetzung des Ruthenacyclopentatriens **10a mit Ethinyl-MgBr**

Die Umsetzung von **10a** mit $\text{BrMgC}\equiv\text{CH}$ sollte unter Abstraktion des Chlors als MgBrCl zu der Ausbildung einer Ruthenium-Acetylid-Verbindung führen [60]. Stattdessen kommt es jedoch zu einem Halogen-Austausch am Ruthenium, so dass letztendlich das Ruthenacyclopentatrien Bromo-2,5-bis-phenyl-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien **10e** erhalten wird. Von **10e** konnten durch Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit Pentan und Lagern bei -80°C innerhalb von 4 Wochen Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

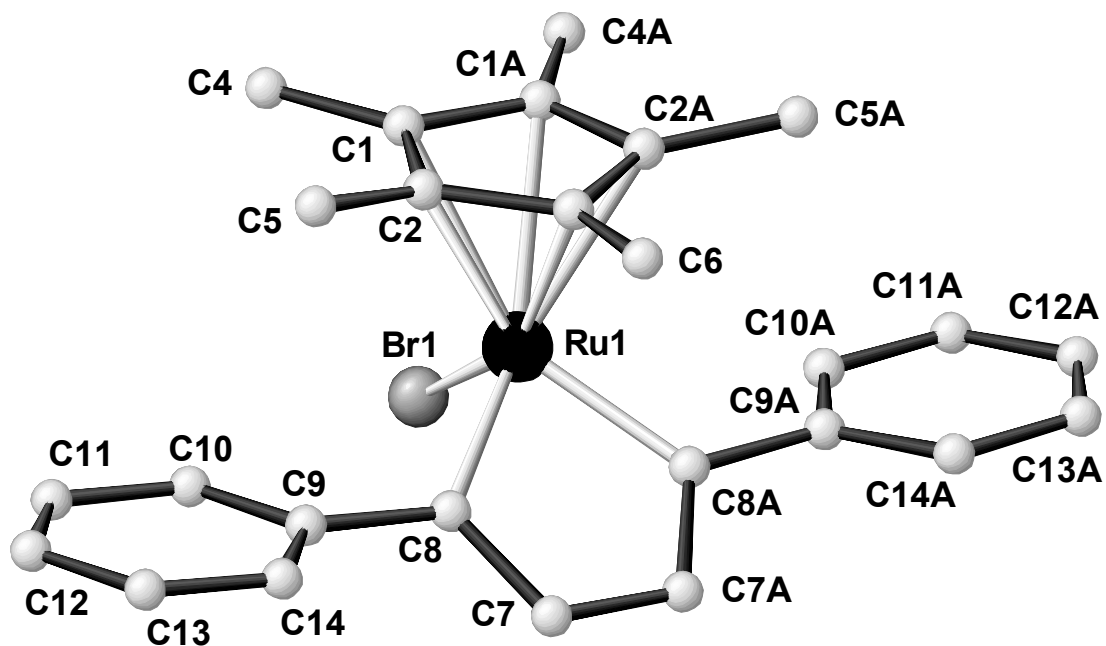


Abbildung 61: Struktur von Bromo-2,5-bis-phenyl-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien **10e** im Kristall.

10e kristallisiert wie **10a** in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma. Die zweite Molekülhälfte wird durch eine Spiegelebene erzeugt, die durch die Atome Br1, C3 und C6 verläuft (Anhang). Die strukturellen Eigenschaften ähneln denen des Komplexes **10a** (Abbildung 61). Die Koordination des Cp-Rings ist nicht symmetrisch, die Bindungen der dem Cyclopentatrien gegenüber liegenden C-Atome C1 und C1A zum Rutheniumzentrum sind mit 238 pm länger als die entsprechenden Ru-C-Bindungslängen der C-Atome C2, C2A von 228 pm, und 219 pm von C3 zum Ru-Zentrum (Tabelle 13). Die C=C-Bindungen des Ruthenacyclopentatriens **10a** sind mit einem Bindungsabstand von 140 pm unverändert geblieben (Tabelle 13). Alle C-Atome des Ruthenacyclopentatriens **10e** zeigen sp^2 -Hybridisierung.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungsabstände [nm] und Winkel [°] von **10e** im Kristall

Ru1-C8	1.976(4)	C8-Ru1-C8A	79.0(3)
Ru1-C8A	1.976(4)	C8-Ru1-C3	97.5(2)
Ru1-C3	2.195(6)	C8A-Ru1-C3	97.5(2)
Ru1-C2A	2.288(4)	C8-Ru1-Br1	102.3(1)
Ru1-C2	2.288(4)	C8A-Ru1-Br1	102.3(1)
Ru1-C1A	2.361(4)		
Ru1-C1	2.361(4)		
Ru1-Br1	2.4807(8)		
C1-C2	1.405(6)		
C1-C1A	1.431(9)		
C2-C3	1.438(5)		
C3-C2A	1.438(5)		
C7-C7A	1.381(9)		
C7-C8	1.409(6)		

Standardabweichungen in Klammern, das Suffix A bezeichnet Atome, die symmetrieäquivalent sind zu Atomen ohne Suffix.

Diese röntgenstrukturellen Befunde spiegeln sich in den ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten wider.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen die Resonanzen für die Carben-C-Atome bei 263 ppm, eine für Rutheniumcarbenverbindungen typische Verschiebung [17]. Die Resonanzsignale der β -C-Atome des Carbens erscheinen bei 154 ppm.

Im ^1H -NMR-Spektrum liefern die beiden β -ständigen Protonen des Ru-Cyclus als Resonanzsignal ein Singulett bei 7.2 ppm.

Die spektroskopischen Daten von **10e** sind also denen von **10a** vergleichbar [27], (Kapitel 3.4.1).

Im ESI-MS ist der Molekülionen-Peak bei $m/z=522$ mit der für Bromverbindungen typischen Isotopenverteilung zu sehen. Zusätzlich ist noch das Signal für $[M-Br]$ bei $m/z=441$ zu sehen.

Durch die Versuchsergebnisse der hier vorgestellten mechanistischen Untersuchungen wird belegt, dass weitere Acetylene an Ruthenacyclopentatriene angelagert werden können. Der π -Komplex wird unter Erhalt der cyclischen Struktur vermutlich in Form eines Ruthenacyclopentadiens gebildet.

Das Chlorid kann ebenfalls unter Erhalt der Cyclopentatrienstruktur abstrahiert werden. Dies geschieht unter der Voraussetzung, dass ein geeignetes Nukleophil – in diesem Falle das Bromid – anwesend ist, und das freiwerdende Chloridion als ein unlösliches Salz aus dem Reaktionsmedium entfernt werden kann.

3.12 Untersuchung der elektrochemischen und optischen Eigenschaften der Ruthenacyclopentatriene durch Cyclovoltammetrie und UV-VIS-Spektroskopie

In den folgenden Abschnitten werden die elektrochemischen und optischen Eigenschaften der Ruthenacyclopentatriene **10a**, **b**, **c** mit Hilfe der Cyclovoltammetrie und UV-VIS-Spektroskopie untersucht und diskutiert. Die optischen Eigenschaften der Allylcarbene **14a**, **14c**, **15b**, **15c** sowie der Fulvenphosphole **16a**, **b** und des polymeren Ruthenacyclopentatriens werden ebenfalls UV-VIS-spektroskopisch untersucht und die Ergebnisse vorgestellt und besprochen.

Bis vor kurzem sind Ruthenacyclopentatriene erst in zwei Verbindungen überhaupt isoliert worden, und zwar 1986 von Singleton et al [17], und 1997 von Kirchner et al. [19]. In diesen Veröffentlichungen sind die Synthesen und spektroskopischen Charakteristika der Verbindungen dargestellt, in keiner Weise jedoch waren die vorgestellten Ruthenacyclopentatriene Gegenstand elektrochemischer oder elektronenspektroskopischer Untersuchungen.

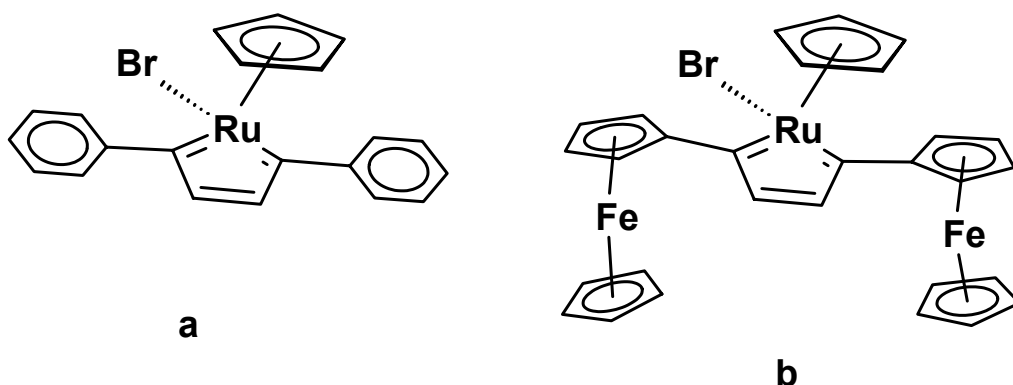


Abbildung 62: Die von Nishihara et al. cyclovoltammetrisch untersuchten Ruthenacyclopentatriene [61].

Erst in allerjüngster Zeit wurde von Nishihara et al. [61] CV- und UV-VIS-Daten der Singleton-Verbindung **a** und eines von ihnen synthetisierten bis(Ferrocenyl)CpRuthenacyclopentatriens **b** veröffentlicht (Abbildung 62).

3.12.1 CV-Messungen

Erste Aussagen über die mögliche elektrische Leitfähigkeit einer Verbindung kann die Cyclovoltametrie liefern, da sich im Falle von monomeren Verbindungen die Lage der HOMO-LUMO-Potentiale daraus ableiten lässt. Für den Fall, dass polymere Verbindungen untersucht werden, ist es möglich festzustellen, ob ein ausgedehntes oder lokalisiertes π -System vorhanden ist. Bei einem ausgedehnten π -System kann den CV-Daten entnommen werden, wie groß die Bandlücke zwischen dem Leiterband und dem Valenzband ist [62, 63]. Je kleiner die Bandlücke ist, desto besser ist die intrinsische Leitfähigkeit eines gegebenen Systems [64]. Für undotierte konjugierte organische Polymere beträgt die Bandlücke für gewöhnlich 2-3 eV [65].

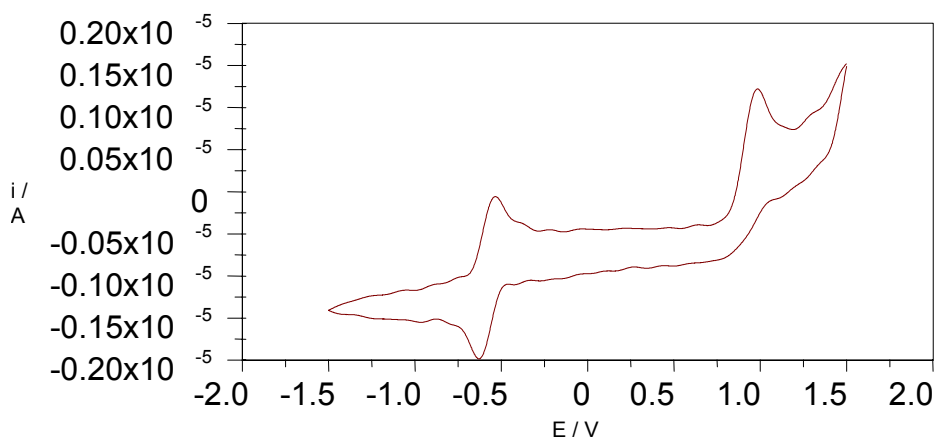


Abbildung 63: Cyclovoltammogramm des Ruthenacyclopentatriens **10a** in DMF

In Abbildung 63 ist exemplarisch das Cyclovoltammogramm des Ruthenacyclopentatriens **10a** abgebildet, die Ruthenacyclopentatriene **10b, c** geben vergleichbare Cyclovoltammogramme. Bei der Verwendung von CH₂Cl₂ als Lösungsmittel tritt das irreversible Oxidationspotential bei 0.970 V nicht mehr auf.

Tabelle 14: Elektrochemische Daten der Ruthenacyclopentatriene 10a, b, c und der von Nishihara vermessenen Verbindungen a,b (Abbildung 62) [61].

Verbindung	P _a [V]	P _c [V]	E ½ [V]	Peak-separation [V]
10a (DMF)	-0.618	-0.542	-0.591	0.076
10a (THF)	-0.740	-0.447	-0.618	0.293
10b (THF)	-0.76	-0.27	-0.368	0.49
10c (THF)	-0.960	-585	-0.829	0.375
a			-0.8	
b			-1.18	

E ½ bezeichnet das reversible Reduktionspotential.

In DMF verläuft die Reduktion des Ruthenacyclopentatriens **10a** reversibel, die Peakseparation beträgt 76 mV. Wird als Lösungsmittel THF verwendet, ist dies nicht mehr der Fall, die Reduktion verläuft jetzt quasi-reversibel, wie an der Peakseparation von 293 mV zu sehen ist, die Lage des Halbstufenpotentials ist in THF um 27 mV verschoben. Die Ruthenacyclopentatriene **10b** und **10c** verhalten sich ebenfalls quasi-reversibel. Die Verbindungen waren in DMF nicht stabil, daher musste auf THF als Lösungsmittel ausgewichen werden.

Ein Vergleich der Halbstufenpotentiale E ½ der Verbindungen verdeutlicht, dass die Ruthenacyclopentatriene um so schlechter reduzierbar sind, je besser die Elektronendonoreigenschaften der Substituenten sind; **10b** hat mit -368 mV das kleinste Reduktionspotential, **10c** das größte mit -829 mV (Tabelle 14). Da die

Oxidation des Ruthenacyclopentatriens **10a** irreversibel verläuft ($P_c = 0.9$ V), lässt sich leider nur vermuten, dass die Bandlücke des polymeren Ruthenacyclopentatriens im Vergleich zu undotierten organischen Polymeren (s.o.) klein wäre, und das Polymer eine relativ gute intrinsische Leitfähigkeit besäße.

Die von Nishihara et al. cyclovoltammetrisch untersuchten Ruthenacyclopentatriene zeigen vergleichsweise tiefer liegende Reduktionspotentiale mit -1.18 V für das bis(Ferrocenyl)Ruthenacyclopentatrien **b** und -0.8 V für das bis(Phenyl)Ruthenacyclopentatrien **a** (Tabelle 14) [61]. Diese Systeme mit Cp und Brom als Coliganden sind in der Regel schlechter reduzierbar als die hier vermessenen Ruthenacyclopentatriene **10**. Sie würden sich also für den Aufbau elektrisch leitfähiger, polymerer Verbindungen weniger gut eignen.

3.12.2 UV-Messungen

UV-VIS-Spektren von metallorganischen Verbindungen können bei Kenntnis der Koordinationssphäre des Metalls (also Anzahl der Liganden und deren Stellung in der spektrochemischen Reihe, geometrische Anordnung der Liganden um das Metall), seiner Oxidationsstufe und Elektronenkonfiguration wertvolle Informationen über die Lage der Molekülorbitale liefern, bei polymeren Verbindungen ist so ebenfalls die Bestimmung der Bandlücke möglich.

UV-VIS-Spektren werden in CH_2Cl_2 in 10 mm Küvetten unter Argonatmosphäre aufgenommen. Die Spektren der Ruthenacyclopentatriene liefern Informationen über diese Verbindungen als isolierte Chromophore, und der Vergleich mit dem Polymer zeigt den Einfluss der ausgedehnteren Konjugation auf die elektronische Struktur. Von den Ruthenacyclopentatrienen **10b,c** und **d** werden die Extinktionskoeffizienten ϵ bestimmt.

Um Aussagen über die Lage der Absorptionen machen zu können, die von den Phenylsubstituenten der Ruthenacyclopentatriene herrühren, werden zu Vergleichszwecken die Spektren der Phenylacetylene aufgenommen.

Die UV-VIS-Spektren der Phenylacetylene (Abbildung 64) zeigen intensive Absorptionen im Bereich zwischen λ_{\max} = 239 bis 281 nm, die π - π^* -Übergängen zugeordnet werden können [41]. Die Absorptionen der substituierten Phenylacetylene sind im Vergleich zum unsubstituierten Phenylacetylen alle bathochrom verschoben. Phenylacetylen zeigt also die energiereichste Absorption bei λ_{\max} = 239 nm, gefolgt von p-Bromphenylacetylen mit λ_{\max} = 246 nm, und p-Methoxyphenylacetylen mit λ_{\max} = 261 nm, p-Benzoylamidophenylacetylen bildet mit λ_{\max} = 281 nm das Schlusslicht.

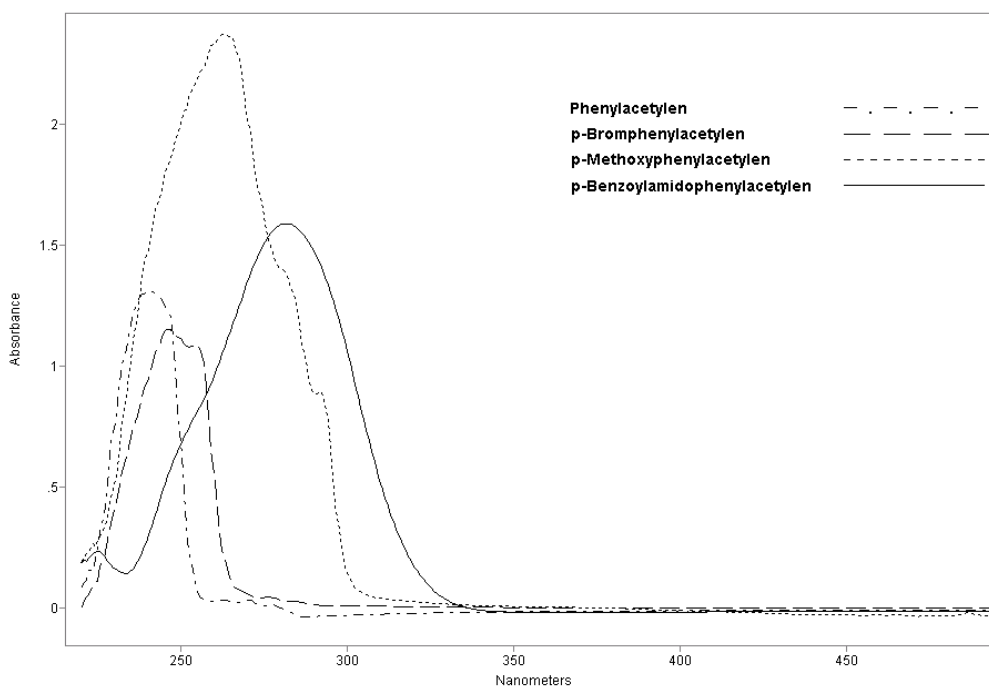


Abbildung 64: UV-VIS-Spektren der Phenylacetylene

Diese Reihenfolge entspricht literaturbekannten Daten von monosubstituierten Benzolderivaten [41], mit dem Unterschied, dass alle Absorptionsbanden aufgrund des bereits vorhandenen Acetylensubstituenten bathochrom

verschoben sind. Mit $\epsilon=15296$ weist p-Benzoylamidophenylacetylen einen deutlich größeren molaren Extinktionskoeffizienten als die anderen Phenylacetylene auf.

Das UV-VIS-Spektrum für **10c** wird im Folgenden exemplarisch vorgestellt. Es weist charakteristische Absorptionsbanden auf, die in ähnlicher Form für alle Ruthenacyclopentatriene gefunden werden.

Die intensivste Absorption für **10c** liegt bei $\lambda_{\max}=258$ nm mit $\epsilon= 21763$ (Abbildung 65 und Tabelle 15) mit einer schwachen Schulter bei ca 280 nm (Abbildung 65). Für die in diesem Bereich auftretenden Absorptionsbanden ist keine eindeutige Zuordnung möglich, es kann sich von der Lage und Intensität her sowohl um CT-Banden als auch π - π^* -Banden des Liganden handeln.

Da die Reihenfolge der Lage der Absorptionsmaxima der freien Phenylacetylene entspricht, ist nicht auszuschließen, dass es sich hierbei um π - π^* -Übergänge im Liganden handelt.

Tabelle 15: Absorptionen und Extinktionen der Ruthenacyclopentatriene 10

Verbindung	Wellenlänge λ_{\max} [nm]	Extinktionskoeffizient ϵ_{\max}
10c	258	21763
10a	234	
10e	249	
10b	260	22416
10d	272	33499

Die oberhalb von 300 nm befindliche Absorption bei $\lambda_{\max}= 380$ nm ist bei **10c** nur als schwache Absorption zu erkennen mit $\epsilon= 9171$ (Abbildung 65 und Tabelle 16). Mit steigender Elektronen-Akzeptorfähigkeit der Substituenten an den Phenylacetylenliganden verschiebt sich diese Bande in den kurzwelligen Bereich (Abbildung 65 und Tabelle 16).

Tabelle 16: Absorptionen und Extinktionen der Ruthenacyclopentatriene **10**

Verbindung	Wellenlänge λ_{\max} [nm]	Extinktionskoeffizient ϵ_{\max}
10c	380	9171
10a	372	
10e	374	
10b	345	5079
10d	307	29249

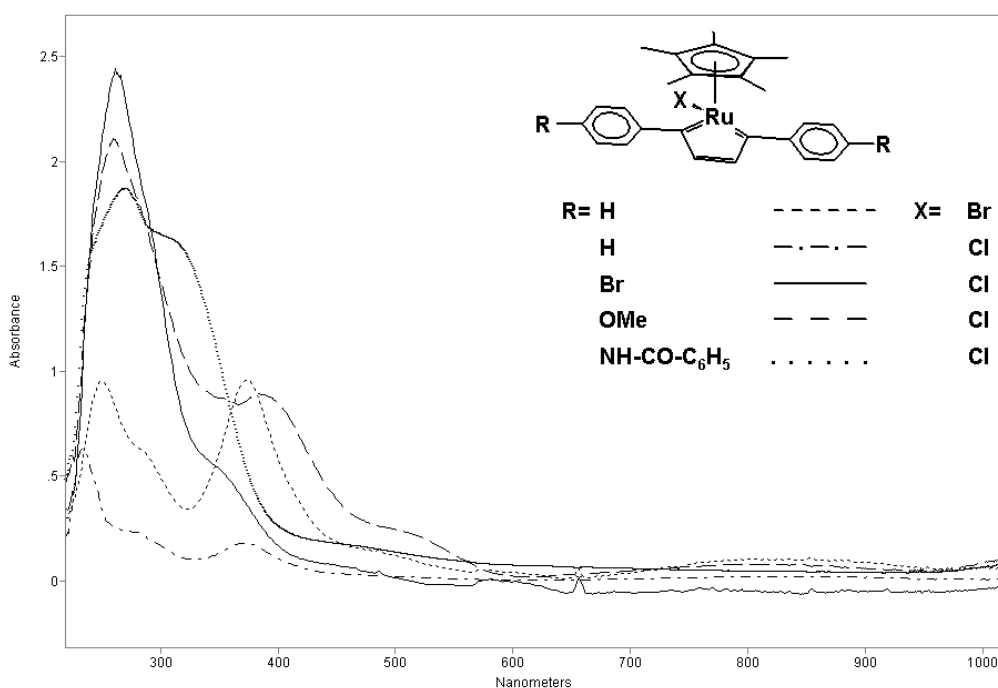


Abbildung 65: UV-VIS Spektren der Ruthenacyclopentatriene **10**

Bei λ_{\max} = 488 nm tritt eine weitere Schulter mit ϵ = 2628 auf und bei λ_{\max} = 812 nm eine sehr schwache und breite Absorptionsbande mit ϵ = 809.

Für das Ruthenacyclopentatrienbromid **10e** ist im Vergleich zum Ruthenacyclopentatrienchlorid **10a** keine Verschiebung der Bande bei ca. 370 nm zu beobachten (Abbildung 65 und Tabelle 16). Dafür ist die Absorption wesentlich stärker und entspricht in der Intensität der Absorptionsbande bei λ_{\max} = 249 nm (Abbildung 65 und Tabelle 16). Der Benzoylamid-Substituent am

Phenylring bewirkt eine hypsochrome Verschiebung der Absorption zu $\lambda_{\max} = 307$ nm bei gleichzeitiger Intensitätszunahme, die Extinktion ist mit $\epsilon = 29249$ drei- bis viermal so hoch wie bei den anderen Ruthenacyclopentatrienen (Abbildung 65 und Tabelle 16). Der Benzoylamid-Substituent erhöht die Elektronen-Akzeptorfähigkeit der Phenylliganden und verursacht damit den hypsochromen Shift. Aus der Röntgenstrukturanalyse von **10d** ist ersichtlich (Abbildung 30), dass vier der fünf aromatischen Ringe des Komplexes nahezu in einer Ebene liegen, lediglich der fünfte Ring ist um 32° im Vergleich zum zentralen Metallacyclus verdreht (Tabelle 7). Das generelle Erscheinungsbild der UV-VIS-Spektren der Ruthenacyclopentatriene entspricht im Bereich zwischen 200 und 500 nm dem der Cobaltacyclopentadiene von H. Nishihara et al. [39] und dem jüngst ebenfalls von Nishihara et al. untersuchten Ruthenacyclopentatrien **a** (Abbildung 62) [63] und scheint daher typisch für Metallacyklen zu sein. Bei ca. 800 nm treten allerdings in den Spektren sowohl der Ruthenacyclopentatriene **10** als auch des Nishihara-Komplexes **a** Absorptionsbanden auf, die bei den Cobaltacyclopentadienen nicht in Erscheinung treten [39, 63].

Die Vergrößerung des konjugierten π -Systems in einer Verbindung zeigt sich in den UV-VIS-Spektren in Form einer Verschiebung der Absorptionsbanden zu niedrigeren Energien. Auch der Extinktionskoeffizient ϵ wird von der Größe des π -Systems beeinflusst, bei einer Ausdehnung eines konjugierten π -Systems kann auch ϵ zunehmen.

Tabelle 17: Absorptionen der Allylcarbene

Verbindung	λ_{\max} [nm]	λ_{\max} [nm]	λ_{\max} [nm]	λ_{\max} [nm]
14a	236	275	359	640
14c	237	286	373	622
15b	230	277	363	633
15c	232	282	364	597?

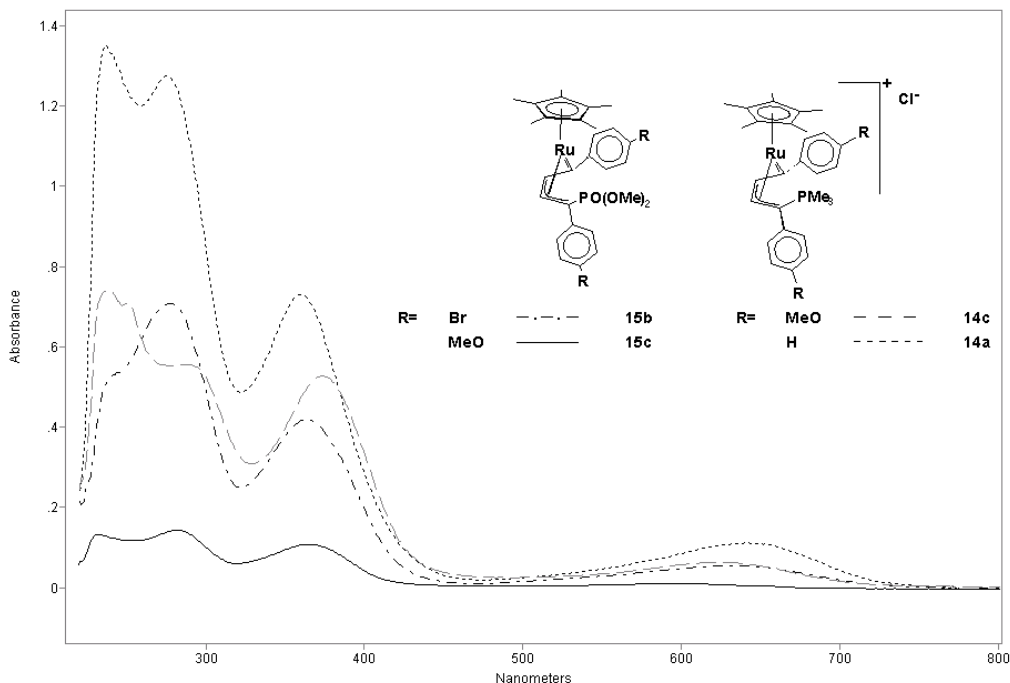


Abbildung 66: UV-VIS-Spektren der Allylcarbene **14a**, **c** und **15b**, **d**

Die UV-VIS-Spektren der kationischen sowie neutralen Allylcarbene **14a**, **c** und **15b**, **c** sind in Abbildung 66 dargestellt und ähneln sich in ihrer Erscheinungsform. Die bei den Cyclopentatrienen um 250 nm auftretende Absorptionsbande ist in zwei Banden aufgespalten, von denen die eine hypsochrom und die andere bathochrom verschoben ist (Abbildung 66, Tabelle 17). Die Lage der Absorptionsbande um 370 nm hat sich im Vergleich zu den Cyclopentatrienen **10** nur geringfügig verschoben.

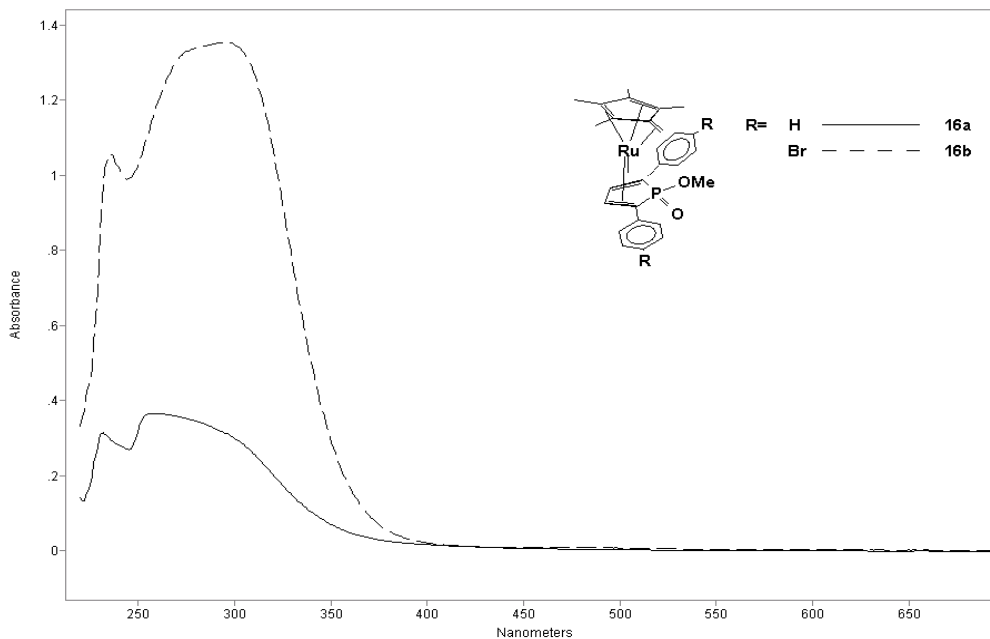


Abbildung 67: UV-VIS-Spektren der Fulven-Phosphole **16a**, **b**

Anders als die Cyclopentatriene **10** weisen die Allylcarbene in dem Bereich zwischen 600 und 700 nm eine Absorptionsbande auf, die auch die blaue Farbe der Komplexe verursacht.

Die UV-VIS-Spektren der Fulven-Phosphole **16a**, **b** zeigen zwei charakteristische Absorptionsbanden bei 231 nm (**16a**) bzw. 235 nm (**16b**) und bei 257 nm (**16a**) bzw. 296 nm (**16b**). Die Banden der Ruthenacyclopentatriene und Allylcarbene, die bei ca. 360 nm zu beobachten war, fehlen hier völlig, ebenso die Absorptionsbanden im energieärmeren Bereich.

Anhand der UV-VIS-Spektren der monomeren Verbindungen **10**, **14**, **15**, **16** sollte es möglich sein, Aussagen über die elektronische Struktur des Polymers machen zu können, welches durch Umsetzung von **3** mit 1,4-Bisacetylenbenzol erhalten wird (Kapitel 3.6.1).

Da das Polymer sich als unlöslich erwies, wird das UV-VIS -Spektrum eines damit hergestellten KBr-Presslings aufgenommen.

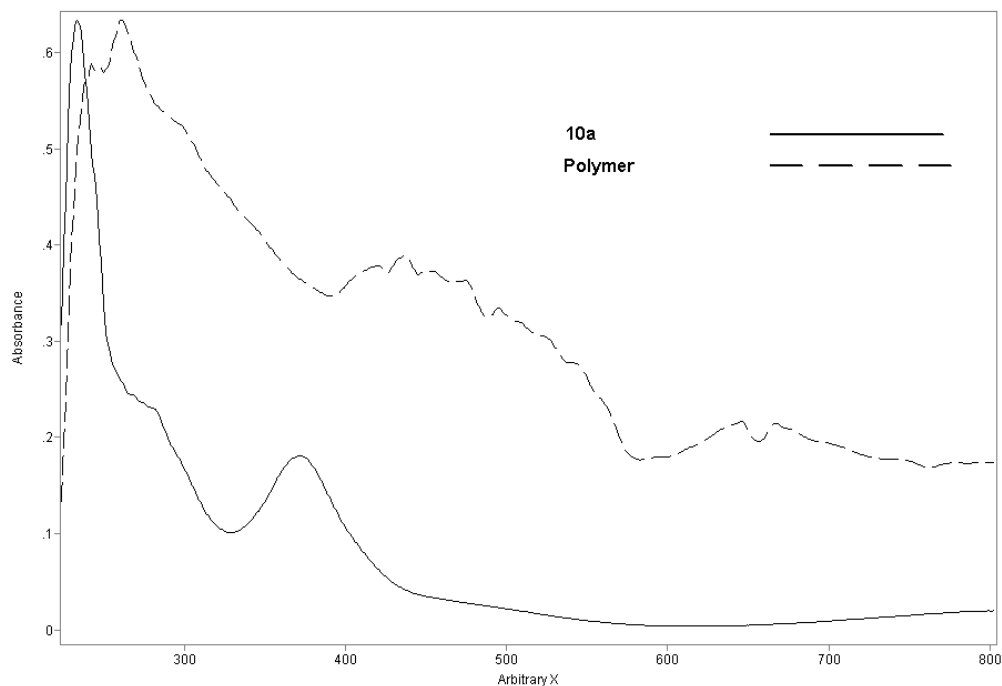


Abbildung 68: UV-VIS-Spektren des monomeren Ruthenacyclopentatriens **10a und des Polymers im Vergleich**

Die Absorptionsbanden sind in Lage und Erscheinung denen des monomeren Ruthenacyclopentatriens **10a** ähnlich (Abbildung 68), mit dem Unterschied, dass sie einen bathochromen Shift aufweisen und breiter sind. Das Absorptionsminimum bei 655 nm ist gerätebedingt.

Der Übergang von einem monomeren zu einem oligomeren System spiegelt sich in den UV-VIS-Spektren von **10a** und dem Polymer wider. Die Absorptionsbande, die für die monomere Verbindung bei ca. 230 nm gefunden wird, ist im Polymer zu niedrigeren Energien verschoben und deutlich verbreitert, gleiches gilt für die Absorptionsbande bei ca. 380 nm. Dies kann als Hinweis auf weitreichende Wechselwirkungen im Polymer gesehen werden.

Das Fazit aus den Ergebnissen der CV- und UV-VIS-Messungen ist, dass für das monomere Ruthenacyclopentatrien **10a** in DMF eine Potentialdifferenz $E_{1/2,red}$ zu $P_{c,ox}$ von 1.5 V gefunden wird. Da das Oxidationspotential irreversibel ist, kann über den HOMO-LUMO-Abstand keine genaue Aussage gemacht werden, Rückschlüsse auf das Redoxverhalten des polymeren

Ruthenacyclopentatriens sind nur unter Vorbehalt möglich. Für eine exakte Bestimmung der Bandlücke wäre die Untersuchung eines auf einer Elektrode abgeschiedenen Polymerfilms notwendig.

Die UV-VIS-Spektroskopie zeigt, dass die elektronische Struktur im polymeren Ruthenacyclopentatrien der in den monomeren Verbindungen **10** gleicht. Die Absorptionsbanden sind aufgrund des ausgedehnteren π -Systems im Polymer im Vergleich zu den Monomeren **10** zu niedrigeren Energien verschoben. Die Prognosen, im polymeren Ruthenacyclopentatrien eine Leitfähigkeit festzustellen, sind daher günstig.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Synthese von 2,5-di-substituierten ChloroCp*Ruthenacyclopentatrienen **10**, ihre strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften vorgestellt sowie ihre mögliche Eignung als Monomerbausteine für elektrisch leitende Polymere näher beleuchtet. Die Ergebnisse aus den synthetischen Arbeiten unterstützen ihre Rolle als wichtige Zwischenstufen. Ausserdem werden die Resultate der Reaktivitätsuntersuchungen der Ruthenacyclopentatriene **10** gegenüber Phosphornukleophilen diskutiert.

Bei der Umsetzung von Cp*Ru(COD)Cl **3** in THF oder CH₂Cl₂ mit Acetylenen entstehen in Abhängigkeit von den Substituenten am Acetylen, der Reaktionszeit und -temperatur unterschiedliche Produkte.

Bei kurzer Reaktionszeit und tiefer Temperatur werden bei der Reaktion von Cp*Ru(COD)Cl **3** mit arylsubstituierten Acetylenen 2,5-di-Aryl-Cp*Ruthenacyclo1,3,5-triene (Aryl= -Phenyl **10a**, -p-Bromphenyl **10b**, -p-Methoxyphenyl **10c**, -p-Benzoylamidophenyl **10d**) (Abbildung 69) gebildet.

Alle Ruthenacyclopentatriene zeigen charakteristische Tieffeldverschiebungen für die Carben-Kohlenstoffatome in ihren ¹³C{¹H}-NMR-Spektren.

Es konnte gezeigt werden, dass bei verlängerten Reaktionszeiten und Temperaturerhöhung durch die Reaktion eines intermediär gebildeten Cp*Ruthenacyclopentatriens mit einem weiteren Acetylen ein kationischer Sandwich-Komplex des Typs [Cp*Ru(Benzol)]⁺ **11** entsteht, der eine weitere Zwischenstufe bei der Cyclotrimerisierung der Acetylene darstellt (Abbildung 69).

Beim Einsatz von Acetylenen mit Elektronendonorsubstituenten waren die Cp*Ruthenacyclopentatriene nicht isolierbar. Statt dessen werden im Falle von

Propargylalkohol und Propargyl-THP-Ether als Folgeprodukte die entsprechenden trisubstituierten Benzole **8a, b, c** erhalten (Abbildung 69).

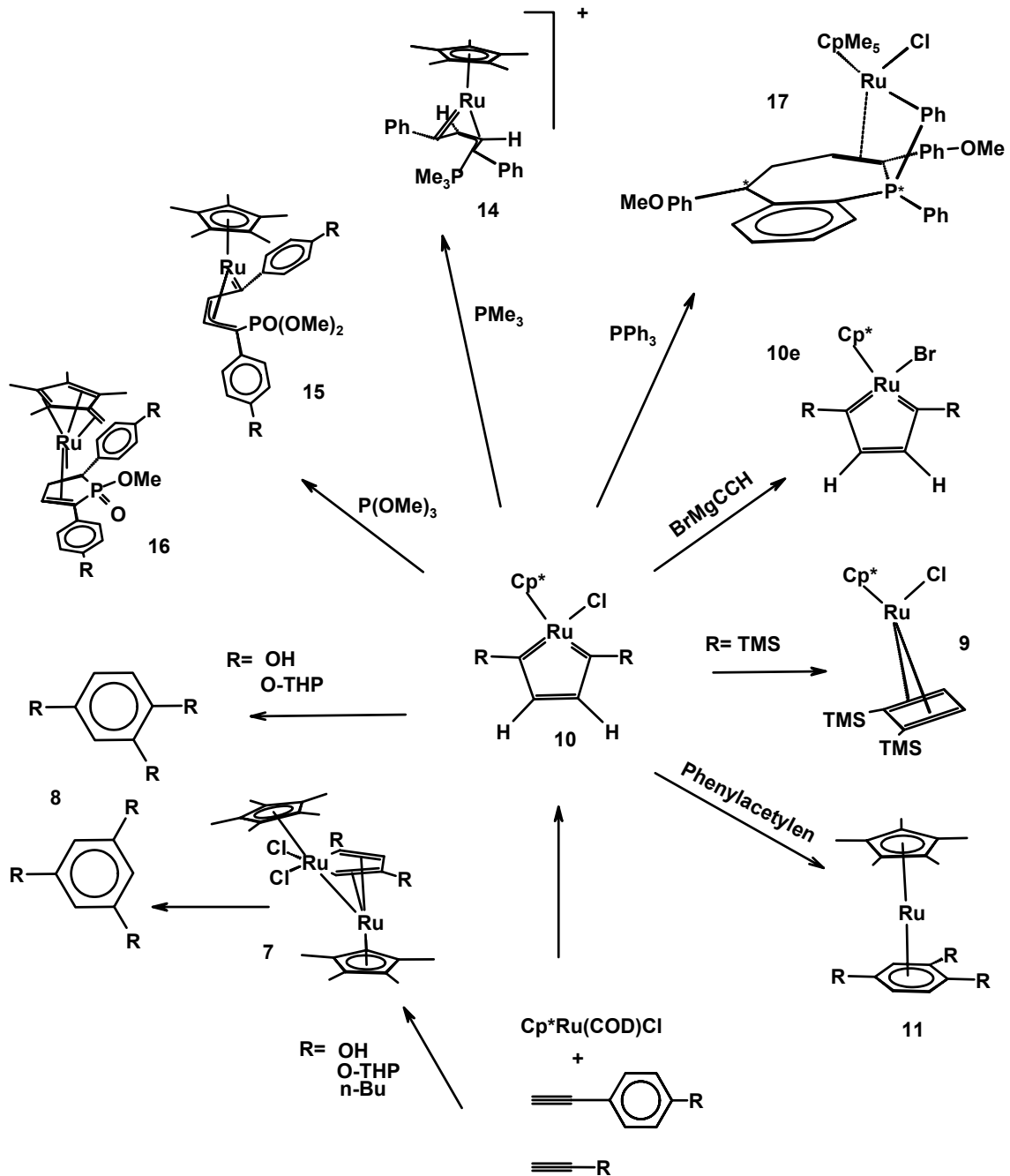


Abbildung 69: Die aus $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3** zugänglichen Ruthenacyclopentatriene **10** spielen bei verschiedenen Umsetzungen eine zentrale Rolle und zeigen eine substratspezifische, vielfältige Folgechemie.

Mit 1-Hexin als Substrat werden ebenfalls tri-substituierte Benzole erhalten, ausserdem auch eine metallorganische zweikernige Spezies **7** [19] (Abbildung 69).

Die Verwendung von Trimethylsilylacetylen bei der Umsetzung mit Cp*Ru(COD)Cl hingegen führte zu einem Cp*Ru(η^4 -cyclobutadien-1,2-bis-Trimethylsilyl)chlorid **9** als Reaktionsprodukt (Abbildung 69).

Mit den Verbindungen **7**, **10**, und **11** gelang die Isolierung wichtiger Zwischenprodukte bei der Cyclotrimerisierung von Acetylenen zu 1,2,4-bzw. 1,3,5-substituierten Benzolderivaten (Abbildung 69).

Durch Reaktion der Ruthenacyclopentatriene mit Elektronendonoriganden sollte eine Umwandlung in Ruthenacyclopentadiene erfolgen, wodurch die elektronischen Eigenschaften der Metallzentren des Polymers unter Erhalt des Bindungsgerüsts gezielt geändert würden.

Werden die Cp*Ruthenacyclopentatriene mit Phosphenen oder Phosphiten umgesetzt, ist der einleitende Schritt der nukleophile Angriff des Phosphors am Rutheniumzentrum. Es zeigt sich, dass die Reaktion substratspezifisch ist, und je nach eingesetztem Phosphor-Nukleophil anschließend einen anderen Verlauf nimmt. Mit PMe₃ und P(OMe)₃ lagert das Nukleophil an einen Carben-Kohlenstoff um und die Dicarbenkoordination wandelt sich einseitig in eine π -Koordination um, die sich in der Struktur der Cp*Ruthenium-Allylcarbenkomplexe **14** und **15** niederschlägt (Abbildung 69).

Mit PMe₃ als Nukleophil bleibt die Reaktion auf dieser Stufe in Form eines kationischen Cp*Ruthenium-Allylcarbenkomplexes **14** stehen.

Im Falle des P(OMe)₃ schließt sich an den nukleophilen Angriff des Phosphits eine Michaelis-Arbuzov-ähnliche Reaktionsfolge an, die unter Abspaltung eines Moleküls Chlormethan zu einem neutralen Cp*Ruthenium-Allylcarbenkomplex **15** führt.

Für P(OMe)₃ wird ausserdem festgestellt, dass parallel zu der Allylcarbenreaktion eine zweite Reaktion stattfindet: Der gleichzeitige Angriff an beiden Carben-Kohlenstoffatomen führt unter nachfolgender CH-Aktivierung einer Methylgruppe des Cp* und Eliminierung von Chlormethan und Methanol zur Ausbildung der Fulven-Phosphol-Sandwichkomplexe **16** (Abbildung 69).

Die Reaktion von PPh_3 mit **10c** wiederum verläuft in eine völlig neue Richtung, da sich hier die ortho-Positionen der Phenylringe ebenfalls als reaktive Zentren anbieten und in den Reaktionsverlauf involviert werden. In einer konzertierten intramolekularen Reaktionsabfolge werden zwei chirale Zentren in das in einem Schritt gebildete Benzoylphosphepin-Derivat **17** eingeführt (Abbildung 69).

Es wird gezeigt, dass das Cp^* Ruthenacyclopentatrien-Fragment in ein Polymer eingebunden werden kann. Die bis dato vorliegenden analytischen Daten des Polymers bestätigen dessen Aufbau. Die Möglichkeit, das Cp^* Ruthenacyclopentatrien-Fragment in polymerer Form darzustellen, wird über unterschiedliche Reaktionspfade untersucht::

Versuche, über eine Polykondensation oder durch Sonogashira-Kupplung geeigneter monomerer Cp^* Ruthenacyclopentatriene zum Ziel zu gelangen, schlugen fehl. Lediglich die direkte Polymerisation durch Einsatz eines 1,4-Bisacetylenbenzols als Acetylenbaustein erwies sich als erfolgreich. Aufgrund seiner Unlöslichkeit entzog sich das so entstehende Polymer jedoch weitgehend spektroskopischen Untersuchungen oder analytischen Charakterisierung.

Die Untersuchungen zu den elektrochemischen Eigenschaften der Cp^* Ruthenacyclopentatriene mittels Cyclovoltametrie demonstrieren, dass sich die Komplexe reversibel reduzieren lassen. Dabei ist die Lage des Reduktionspotentials in starkem Maße von den p-Substituenten am Phenylring abhängig. Eine irreversible Oxidation der Komplexe trat lösungsmittelabhängig auf.

UV-VIS-Spektroskopie der Cp^* Ruthenacyclopentatriene sowie deren Folgeprodukte aus der Umsetzung mit Phosphinen und Phosphiten zeigt für Cp^* Rutheniumcarbenkomplexe charakteristische Absorptionsbanden, deren Lage ebenfalls vom p-Substituenten am Phenylring abhängig ist. Das UV-VIS-Spektrum des polymeren Ruthenacyclopentatriens verdeutlicht die Ähnlichkeit in der Elektronenstruktur mit den monomeren Verbindungen **10**. Aufgrund des ausgedehnten π -Systems im Polymeren sind die Absorptionsbanden relativ zu den Monomeren bathochrom verschoben.

Monomere Ruthenacyclopentatriene werden gezielt synthetisiert und untersucht, auch in Hinblick auf ihre Reaktivität bezüglich Nucleophilen. Der Aufbau von polymeren Strukturen mit dem Metall in der Hauptkette des Polymeren gelingt und das Polymer wird durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten mit denen der Monomere charakterisiert.

Die Synthese der Polymere bedarf einer weiteren Optimierung, um diese einer vollständigen spektroskopischen Charakterisierung zugänglich zu machen. Die Untersuchung ihrer elektrochemischen Eigenschaften im Hinblick auf elektrische Leitfähigkeit bildet die Basis, um die Eignung dieser Polymere als Materialien für leitfähige Werkstoffe abzuschätzen.

5 Experimenteller Teil

Kommerziell verfügbare Chemikalien werden von Aldrich gekauft und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lösungsmittel werden nach Standardmethoden gereinigt. Alle Reaktionen werden unter Argonatmosphäre mit Standard-Schlenktechniken durchgeführt. Cp*Ru(COD)Cl sowie die nicht käuflichen Acetylene werden nach Literaturmethoden – teilweise leicht modifiziert – hergestellt [66, 67, 68].

Die NMR-Spektren werden auf einem Varian Unity Inova Spektrometer in deuterierten Lösungsmitteln (wenn nicht anders vermerkt) bei Raumtemperatur aufgenommen – die cyclischen Rutheniumkomplexe bei -60°C ; referenziert wird auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels oder seine Kohlenstofffrequenz. Die Spektren werden bei einer Frequenz von 400 MHz für Protonenspektroskopie oder 100 MHz für $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR gemessen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wird bei 161.8 MHz mit 85%iger Phosphorsäure als externem Standard aufgenommen, die chemische Verschiebung δ wird in ppm, die Kopplungen werden in Hz angegeben.

Infrarotspektren werden auf einem Biorad FT-Spektrometer in KBr-Pellets in einem Messbereich von $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

Für die Details der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen siehe Anhang.

ESI-MS-Spektren werden auf einem HP-1100-MSD gemessen, als Eluent dient eine 5 mmolare NH_4OAc -Lsg in Methanol.

GC-MS-Spektren werden auf einem HP-5890-GC mit einer DB5-Säule und einem HP-5970-MS-Detektor gemessen.

UV-VIS-Spektren werden auf einem MCS-501-UV-NIR-Gerät von Zeiss gemessen.

Cyclovoltametrie wird mit einem Metrohm 663VA Voltametriestand durchgeführt, der an einen Autolab PGSTAT 20 angeschlossen ist. Als Lösungsmittel werden THF und DMF verwendet, mit 100 mg/L NBu_4BF_4 als Leitsalz. Als Arbeitselektrode dient eine Pt-Elektrode, als Referenzelektrode

eine Ag/KCl Elektrode, sowie eine Glassy-Carbon-Elektrode als Gegenelektrode. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt 0.1 V/s, die Messungen werden bei RT durchgeführt

Elementaranalysen wurden vom Institut für anorganische Chemie der TU Karlsruhe durchgeführt.

XPS-Messungen wurden auf einem ESCALAB-5 von VG Instruments durchgeführt.

N-(*p*-Phenylacetylen)butyramid **2a**

2 g *p*-Aminophenylacetylen (17 mmol) werden in 100 ml Triethylamin bei RT vorgelegt. Unter Rühren werden 1.7 ml Buttersäurechlorid zugesetzt, die Lösung erwärmt sich und ein weisser Niederschlag wird gebildet. Der Niederschlag enthält das Ammoniumsalz und wird von der Reaktionslösung abfiltriert. Der Niederschlag wird mit 20 ml Ether produktfrei gwaschen. Anschließend wird die Etherphase mit der Reaktionslösung vereinigt, die vereinigten Lösungen bis zur Trockne eingeeengt und das so erhaltene Produkt am Vakuum getrocknet. Ausbeute 3g (95%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 7.52 (s, 1H, NH); 7.41 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.5$); 7.32 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.5$); 2.95 (s, 1H, CC-H); 2.24 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$); 1.66 (t. q., 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $^3J_{\text{HH}}=7.6$); 0.89 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 171.94; 138.88; 133.29; 119.72; 117.86; 83.78; 77.12; 40.02; 19.38; 14.12.

IR [cm^{-1}]: 3296 (s); 3051 (w); 2962 (m); 2873 (m); 2103 (m); 1667 (s); 1597 (s); 1527 (s); 1404 (s); 1320 (s); 1205 (s); 847 (s); 650 (m); 539 (m).

GC-MS *m/z*: 187 [M^+].

N-(*p*-Phenylacetylen)butyramid **2b**

1.2 g *p*-Aminophenylacetylen (10.3 mmol) werden in 100 ml Triethylamin bei RT vorgelegt. Unter Rühren werden 1.19 ml Benzoesäurechlorid zugesetzt, wobei sich die Lösung erwärmt und ein weisser Niederschlag bildet. Die Lösung wird noch eine halbe Stunde gerührt und vom Niederschlag abfiltriert. Dieser wird mit 20 ml Diethylether gewaschen, von den vereinigten Lösungen das LM abgezogen und der Rückstand im Vakuum getrocknet und anschließend über eine kurze Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2 als Laufmittel gereinigt. Ausbeute 0.28g (12.3%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 7.88 (s, 1H, N-H); 7.84-7.48 (m, 9H, aryl); 3.07 (1H, CC-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 165.5; 139.3; 138.2; 134.5; 132.9; 131.9; 128.7; 126.9; 119.9; 83.2; 76.8.$

IR [cm^{-1}]: 3353 (m); 3302 (m); 2960 (w); 2109 (m); 1660 (s); 1520 (s); 835 (s); 717 (s); 690 (s); 537 (m).

GC-MS m/z : 221 [M^+].

N-(*p*-Phenylacetylen)trimethylsilan **2c**

1.13 g (9.7 mmol) *p*-Aminophenylacetylen werden in 250 ml Triethylamin bei RT gelöst. 1.2 ml Chlortrimethylsilan werden mit der Spritze zugesetzt. Es bildet sich sofort ein Niederschlag. Anschließend wird noch 1 Stunde gerührt und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wird vom Niederschlag abfiltriert, der zweimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen wird. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen, und es bleibt ein gelber Feststoff zurück. Ausbeute: 1.8 g (95%)

^1H -NMR (THF D_8): $\delta = 7.15$ (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.5$, aryl); 6.6 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.5$, aryl); 4.85 (s, 1H, N-H); 3.31 (s, 1H, CC-H); 0.25 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF D_8): $\delta = 149.97; 133.81; 116.73; 114.43; 111.45; 85.3; 75.82; 0.12.$

IR [cm^{-1}]: 3358 (m); 3268 (m); 3085 (w); 2953 (w); 2897 (w); 2099 (m); 1606 (s); 1511 (s); 1310 (s); 894 (s); 838 (s); 532 (m).

GC-MS m/z : 189 [M^+].

N,N'-di(*p*-Phenylacetylen)oxalyldiamid **2d**

0.77 g (4.1 mmol) *N*-(*p*-Phenylacetylen)trimethylsilan werden bei RT in 30 ml Hexan und 20 ml Benzol vorgelegt. 0.266 g (2.05 mmol) Oxalylchlorid werden in 10 ml Hexan gelöst und langsam zugetropft. Dabei bildet sich sofort ein dicker weisser Niederschlag. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch eine halbe Stunde gerührt, anschließend die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Der Rückstand wird mit 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 0.46 g (39%).

$^1\text{H-NMR}$ (THF D_8): $\delta = 10.27$ (s, 2H, NH); 7.80 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8.4$, aryl); 7.40 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8.4$, aryl); 3.47 (s, 2H, CC-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF D_8): $\delta = 156.12$ (C=O); 136.11; 130.41; 117.79; 116.62; 81.02 (CC-H); 75.63 (CC-H).

IR [cm^{-1}]: 3296 (s); 3058 (w); 2103 (w); 1664 (s); 1521 (s); 1408 (m); 828 (s); 526 (m).

GC-MS m/z : 288 [M^+].

Allgemeine Vorschrift für Umsetzungen von Acetylenen mit $\text{Cp}^\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3***

5 mmol Acetylen werden bei 0°C zu einer Lösung von 0.2105 g (0.5 mmol) $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ in 50 ml THF hinzugefügt. Die Mischung wird bei 0°C für 6 Stunden gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel bei 0°C im Vakuum abgezogen und die restlichen flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird fünfmal mit 5 ml kaltem Hexan (0°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Werden einzelne Umsetzungen hiervon abweichend durchgeführt, wird es an den entsprechenden Stellen beschrieben.

Umsetzung von $\text{Cp}^\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ **3** mit 1-Hexin*

Ausbeute: 0.31 g (75%)

$^1\text{H-NMR}$ (**6a**): $\delta = 6.98$ (d, $^3J_{\text{HH}}= 7.6$, 1H); 6.88 (m, 2H); 2.49-0.86 (m, 18H); 1.26 (s, 15H, Cp^*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (**6a**): $\delta = 139.9$; 137.3; 128.9; 128.6; 125.5; 125.4; 98.0; 35.4; 33.5; 22.6; 22.2; 13.7; 9.0.

ESI-MS m/z : 483 [M^+ **6a**].

$^1\text{H-NMR}$ (**6b**): $\delta = 6.75$ (s, 3H); 2.49-0.86 (m, 18H); 1.26 (s, 15H, Cp*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (**6b**): $\delta = 139.9$; 137.3; 128.9; 128.6; 125.5; 125.4; 98.0; 35.4; 33.5; 22.6; 22.2; 13.7; 9.0.

ESI-MS m/z : 483 [M^+ **6b**].

$^1\text{H-NMR}$ (**7**): $\delta = 8.51$ (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$, 1H); 5.1 (s, 1H); 1.66 (s, 15H, Cp*); 1.39 (s, 15H, Cp*); 2.4-0.8 (m, 18H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (**7**): $\delta = 184.7$; 165.2; 142.3; 103.0; 95.2; 93.0; 35.3; 32.6; 22.7; 22.6; 16.9; 15.6; 10.7; 9.2.

ESI-MS m/z : 673 [M^+ **7**].

*Umsetzung von Cp*Ru(COD)Cl **3** mit Propargylalkohol*

Ausbeute: 0.56 g

$^1\text{H-NMR}$ (**8a**): $\delta = 7.22$ (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$; 1H); 7.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, 1H); 7.07 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, 1H); 4.5 (s, CH_2OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (**8a**): $\delta = 143.5$; 142.7; 139.6; 129.4; 127.2; 124.2; 65.1; 64.9; 63.4; 63.2.

IR [cm^{-1}]: 3383 (s); 2947 (v. w. sh.); 2910 (m); 2868 (m); 1652 (m); 1451 (m); 1424 (m); 1026 (s); 833 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (**8b**): $\delta = 7.07$ (s, 0.5H); 4.5 (s, CH_2OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (**8b**): $\delta = 140.9$; 129.4; 126.1; 65.1; 64.9; 63.4; 63.2.

IR [cm^{-1}]: 3383 (s); 2947 (v. w. sh.); 2910 (m); 2868 (m); 1652 (m); 1451 (m); 1424 (m); 1026 (s); 833 (m).

*1,2,4-tris-(Methylenoxy(tetrahydropyranyl))benzol **8c***

Ausbeute: 0.63g (90%)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.38$ (s; 1H); 7.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, 1H); 7.21(d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, 1H);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 138.9; 137.6; 136.7; 129.3; 127.3; 126.6; 98.4; 69.2; 62.2; 31.6; 26.8; 20.3.$

IR [cm^{-1}]: 3030 (w. sh.); 3066 (w. sh.); 2942 (s); 2869 (s); 2739 (w); 2658 (w); 1616 (w); 1454 (m); 1135 (m); 1029 (s); 977 (s); 906 (s); 843 (m).

ESI-MS m/z : 421 [M^+]; 438 [$\text{M}+\text{NH}_4^+$].

*Chloro-Cp*Ruthenium(η^2, η^2 -cyclobuta-1,3-dien-2,3-bis(trimethylsilan)) 9*

Ausbeute: 0.05 g (50%)

^1H -NMR: $\delta = 3.91(\text{s}, 2\text{H}); 1.76(\text{s}, 15\text{H}); 0.05(\text{s}, 18\text{H}).$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 99.2; 85.0; 78.5; 11.3; 1.4.$

*Chloro-2,5-bis(phenyl)Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien 10a*

2.4 ml (22 mmol) Phenylacetylen werden bei 0°C zu einer Lösung von 0.84 g (2.2 mmol) $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{C 3}$ in 150 ml THF hinzugefügt. Die Mischung wird bei 0°C für 6 Stunden gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel bei 0°C im Vakuum abgezogen und die restlichen flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird fünfmal mit 5 ml kaltem Hexan (0°C) gewaschen.

Ausbeute: 0.8g (80%)

^1H -NMR: $\delta = 7.51 (\text{t}, 2\text{H}, {}^3J_{\text{HH}}=7.26); 7.21 (\text{s}, 2\text{H}, \text{metallacyclopentatrien}); 7.14 (\text{d}, 4\text{H}, {}^3J_{\text{HH}}=7.48); 7.06 (\text{m}, 4\text{H}); 1.14 (\text{s}, 15\text{H}, \text{Cp-CH}_3).$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 263.2 (\text{Ru}=\text{C}) 154.7 (\text{RU}=\text{C}-\text{C}); 128.7; 128.4; 126.2; (\text{aryl}-\text{C}); 105.9 (\text{C}_5\text{Me}_5); 9.6 (\text{C}_5\text{Me}_5).$

IR [cm^{-1}]: 2962 (m); 1597 (m); 1447(m); 1261 (s); 1093 (s); 1022 (s); 802 (s).

ESI-MS m/z : 441 [$\text{M}-\text{Cl}$].

*Chloro-2,5-bis(p-bromphenyl)Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien 10b*

1.5 g (8.38 mmol) p-Bromphenylacetylen werden bei 0°C zu einer Lösung von 0.06 g (0.16 mmol) Cp*Ru(COD)Cl in 40 ml THF hinzugefügt. Die Mischung wird bei 0°C für 6 Stunden gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel bei 0°C im Vakuum abgezogen und der Rückstand zweimal mit 10 ml kaltem Hexan (0°C) gewaschen. Anschließend wird über eine kurze, trockenisgekühlte Kieselgelsäule mit CH₂Cl₂ als Laufmittel gesäult; die dunkelrote Fraktion wird aufgefangen, und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man erhält 0.02 g eines dunkelroten Pulvers (0.032 mmol, 20%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch Kristallisation aus einer Chloroformlösung bei –80°C innerhalb von 2 Wochen erhalten. Kristalle für die CH-Analyse werden aus einer mit Ether und Pentan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung bei –80°C innerhalb von 2 Wochen erhalten. Sie entsprachen der Zusammensetzung **10b***0.5 CH₂Cl₂.

¹H-NMR: δ = 7.26 (m, 4H, Ph-H); 7.16 (s, 2H, CH, metallacyclopentatrien); 7.03 (m, 4H, aryl-H); 1.19 (s, 15H, Cp-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR: δ = 258.6 (Ru=C); 157.4 (RU=C-C); 156.0 (RU=C-C); 133.5; 131.5; 126.3; 120.8; 107.8 (C₅Me₅); 10.4 (C₅Me₅).

IR [cm⁻¹]: 2958 (m); 1568 (m); 1458 (m); 1261 (s); 1098 (s); 1023 (s); 801 (s).

ESI-MS *m/z*: 631 [M⁺]; 597 [M-Cl].

E.A.: **10b***0.5 CH₂Cl₂ (C_{26.5}H₂₆Br₂Cl₂Ru): C 47.81 (calc. 47.06); H 4.14 (calc. 3.88).

*Chloro-2,5-bis(p-methoxyphenyl)Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien 10c*

Ausbeute:0.26g

¹H-NMR: δ = 7.41 (s, 2H, metallacyclopentatrien); 7.22 (d, 4H, aryl-H, ³J_{HH}= 8.0); 6.63 (d, 4H, aryl-H, ³J_{HH}=8.0); 3.76 (s, 6H, O-CH₃); 1.25 (s, 15H, Cp-CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 262.8 (Ru=C); 157.7 (MeO-C); 154.3 (RU=C-C); 133.5; 114.3; 113.8 (aryl-C); 105 (C_5Me_5); 55.3 (O- CH_3); 9.8 (C_5Me_5).

IR [cm^{-1}]: 3057 (w); 3011 (w); 2956 (w); 2837 (w); 1589 (s); 1400 (m); 1244 (s); 1171 (s); 1031 (m); 804 (m); 592 (w).

ESI-MS m/z : 501 [M-Cl].

E.A ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClO}_2\text{Ru}$): C 62.58 (calc. 62.67); H 5.52 (calc. 5.78).

Umsetzung von p-Aminophenylacetylen und p-Butyrylaminophenylacetylen

0.327g (2.8 mmol) p-Aminophenylacetylen werden bei 0°C zu einer Lösung von 0.544g (1.4 mmol) $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ in 50 ml THF hinzugefügt. Die Mischung wird bei 0°C für 4.5 Stunden gerührt, dabei färbt sie sich dunkelgrün. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 0°C im Vakuum abgezogen und die restlichen flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird fünfmal mit 5 ml kaltem Pentan (0°C) gewaschen, anschließend fünfmal mit je 5 ml Diethylether. Die Pentan- und Etherlösungen werden vereinigt und das Lösungsmittel abgezogen. Im ^1H -NMR sind nur die Resonanzsignale der Ausgangsverbindungen zu sehen. Der Rückstand wird mit Ether 2 Tage extrahiert.

^1H -NMR: δ = 7.88 (s, 1H, N-H); 7.84-7.48 (m, 9H, aryl); 4.23-4.20 (m, 2H, COD); 3.8 (m, 2H, COD); 3.07 (1H, CC-H); 2.5 (m, 2H, COD); 2.0-1.8 (m, 6H, COD); 1.47 (s, 15H, Cp- CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 165.5; 139.3; 138.2; 134.5; 132.9; 131.9; 128.7; 126.9; 119.9; 98.1 83.2; 82.6; 76.8; 31.4; 9.2.

ESI-MS m/z : [462].

0.52g (2.8 mmol) p-Butyrylaminophenylacetylen werden bei 0°C zu einer Lösung von 0.544g (1.4 mmol) $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ in 50 ml THF hinzugefügt. Die Mischung wird bei 0°C für 4.5 Stunden gerührt, dabei färbt sie sich dunkelgrün. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 0°C im Vakuum abgezogen und die restlichen flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird

fünfmal mit 5 ml kaltem Pentan (0°C) gewaschen, anschließend fünfmal mit je 5 ml Diethylether. Die Pentan- und Etherlösungen werden vereinigt und das Lösungsmittel abgezogen. Im $^1\text{H-NMR}$ sowohl des Waschlösungsrückstands als auch des gewaschenen Rückstands sind keine Verbindungen identifizierbar. Eine Säulenfiltration der vereinigten gelösten Rückstände über wenig Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Laufmittel lieferte eine dunkelrote Fraktion. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels ließ sich im $^1\text{H-NMR}$ des festen Rückstands keine Verbindung identifizieren. Eine Extraktion des Rückstands führte ebenfalls zu keinem Ergebnis.

*Chloro-2,5-bis(p-benzoylamidophenyl)Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien 10d*

0.28 g (1.26 mmol) p-Benzoylamidophenylacetylen werden bei 0°C zu einer Lösung von 0.2047 g (0.54 mmol) $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ in 50 ml THF hinzugefügt. Die Mischung wird bei 0°C für 6 Stunden gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel bei 0°C im Vakuum abgezogen und die restlichen flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml Diethylether, anschließend mit 2 ml CHCl_3 gewaschen. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch Aufbewahren einer mit Pentan überschichteten THF-Lösung bei -80°C innerhalb von 4 Wochen erhalten. Ausbeute: 0.07 g (20%).

$^1\text{H-NMR}$ (D_8THF): $\delta = 9.4$ (s, 2H, N-H); 7.9-7.4 (m, 18H); 7.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, 2H, metallacyclopentatrien); 1.28 (s, 15H, Cp- CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8THF): $\delta = 261.8$ (Ru=C); 164 (Carbonyl-C); 154.2, 153.5 (Ru=C-C); 137.3; 135.2; 134.5; 130.7; 127.7; 127.0; 126.9; 119.5; 104 (C_5Me_5); 8.7 (C_5Me_5).

IR [cm^{-1}]: 3059 (w); 2902 (w); 1653 (m); 1584 (s); 1414 (m); 1259 (s); 1179 (s); 1027 (m); 804 (m); 708 (m).

ESI-MS m/z : 715 [M^+].

E.A.: ($\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Ru}$): C 67.20 (calc. 67.26); H 5.76 (calc. 5.22); N 3.5 (calc. 3.92).

*Bromo-2,5-bis(phenyl)Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien 10e*

0.8 ml einer 0.5 M Lösung von BrMg-Acetylen werden bei 0°C zu einer Lösung von 0.2050 g (0.4 mmol) Cp*Ruthenacyclopentatrien **10a** in 50 ml THF hinzugefügt. Die Mischung wird bei 0°C für 6 Stunden gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel bei 0°C im Vakuum abgezogen und die restlichen flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird fünfmal mit 5 ml kaltem CH₂Cl₂ (0°C) gewaschen, die vereinigten Waschlösungen auf 5 ml eingengt und mit 5 ml Pentan überschichtet bei -80°C zwei Wochen gelagert. Von den so gebildeten Kristallen wird eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Ausbeute: 0.18 (90%)

¹H-NMR: δ = 7.56 (t, ³J_{HH} = 7.05, 2H); 7.25 (s, 2H); 7.09 (m, 8H); 1.14 (s, 15H).

¹³C{¹H}-NMR: δ = 262.3; 153.9; 128.0; 126.4; 123.7; 104.8; 8.9.

GC-MS *m/z*: 521 [M⁺]; 441 [M-Br]

(C₂₆H₂₇RuBr): C 60.2 (calc. 60.0); H 5.1 (calc. 5.2).

*Umsetzung von 1,4-Bisacetylenbenzol mit Cp*Ru(COD)Cl 3*

0.2 mmol 1,4-Bisacetylenbenzol werden bei 0°C zu einer Lösung von 0.076 g (0.2 mmol) Cp*Ru(COD)Cl in 50 ml THF hinzugefügt. Die Mischung wird bei 0°C für 6 Stunden gerührt und über Nacht auf RT gebracht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und die restlichen flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird 5x mit 5 ml kaltem Hexan (0°C) gewaschen. Es blieb ein schwarzes, unlösliches Pulver zurück.

IR [cm⁻¹]: 2962 (m); 2906 (m); 2867 (m); 2102 (w); 1592 (w); 1419 (m); 1261 (s); 1096 (s); 1019 (s); 800 (s).

Der NMR-Dauerversuch wurde so durchgeführt, dass 38 mg Cp*Ru(COD)Cl **3** zu 16 mg 1,4-Bisacetylenbenzol in 0.5 ml D₈-THF bei -78°C in einem NMR-

Röhrchen gegeben wurden. Die Probe wurde unmittelbar vor der Messung auf RT gebracht, die erste ^{13}C -NMR-Messung erfolgte nach 3 min.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (3 min, Oligomer): $\delta = 254$; 155.7; 133.5; 132.7; 129.2; 123.7; 107; 9.4.

*Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Allylcarbene **14***

Zu einer Lösung von 0.1 mmol **10** in 10 ml CH_2Cl_2 wird 0.1 ml einer 1M Lösung von PMe_3 in THF zugesetzt. Die Mischung wird in 2 min. dunkelblau. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand bei 0°C mit 5 ml Pentan gewaschen. Man erhält ein dunkelblaues Pulver.

$[\text{Cp}^\text{Ru-allylcarben}]^+\text{Cl}^-$, **14a*Cl***

Einkristalle der Zusammensetzung **14a*Cl** $\cdot 3\text{xCHCl}_3$ werden durch Kristallisation aus einer Chloroformlösung bei -80°C innerhalb von 2 Wochen erhalten.

Ausbeute: 0.062 g (0.1 mmol, 100%)

^1H -NMR: $\delta = 7.70$ -7.23 (m, 10 H, aryl); 6.87 (d, $^4J_{\text{PH}}=12.3$, 1H, allyl); 4.82 (br s, 1H, mesoallyl); 1.42 (s, 15H, $\text{Cp}^*\text{-Me}$); 1.39 (d, $^3J_{\text{PH}}=13.2$, 9H, P-Me_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 240.0$ (Ru=C); 140.8 (RU=C-C); 131.1-127.1 (aryl-C); 96.7 (C_5Me_5); 91.8 (mesoallyl-C); 50.0 (P-C, d, $^1J_{\text{PC}}=65.9$); 13.7 (PMe_3 , d, $^1J_{\text{PC}}=58.5$); 10.1 (C_5Me_5).

^{31}P -NMR: $\delta = 32.8$.

IR [cm^{-1}]: 3054 (m); 2954 (m); 2900 (m); 1597 (m); 1493 (m); 1432 (m); 1296 (m); 926 (s); 729 (s); 636 (m).

ESI-MS m/z : 516 [M^+]

[Cp^{*}Ru-allylcarben]⁺Cl⁻ 14b*Cl*

Ausbeute: 0.066 g (0.05 mmol, 100%)

¹H-NMR: δ = 7.51-7.29 (m, 8H, aryl), 6.88 (dd, ³J_{HH}=3.8, ⁴J_{PH}=13.6, 1H, allyl), 4.83 (d, ³J_{HH}=3.8, 1H, mesoallyl); 1.40 (s, 15H, Cp*); 1.33 (d, ³J_{PH}=12.3, 9H, P-Me₃).

¹³C{¹H}-NMR: δ = 237.1 (Ru=C), 139.5 (RU=C-C) 133.1-127.1 (aryl-C), 96.0 (C₅Me₅); 91.4 (allyl-C); 47.8 (P-C, d, ²J_{PC}= 65.6); 13.5 (PMe₃, d, ²J_{PC}= 58.3), 10.1 (C₅Me₅).

³¹P-NMR: δ = 33.08.

ESI-MS *m/z*: 673 [M-Cl].

[Cp^{*}Ru-allylcarben]⁺Cl⁻ 14c*Cl*

Ausbeute: 0.057 g (0.1 mmol, 100%)

¹H-NMR: δ = 7.67–6.87 (m, 8 H, aryl); 6.72 (d, ⁴J_{PH}= 9.4, 1H, allyl); 4.68 (s, br, 1H, mesoallyl); 3.76 (s, 6H, OCH₃) 1.44 (s, 15H, Cp*); 1.29 (d, ²J_{PH}=12.8, 9H, PMe₃).

¹³C{¹H}-NMR: δ = 238.3 (Ru=C); 158.3 (RU=C-C); 145.4 (C-O-Me); 134.1 - 127.1 (aryl-C); 96.7 (C₅Me₅); 92.2 (allyl-C); 55.5 (CH₃-O); 13.9 (PMe₃, d, ¹J_{PC}=58.6); 10.2 (C₅Me₅).

³¹P-NMR: δ = 31.5.

IR [cm⁻¹]: 3061 (w); 2961 (w); 2904 (w); 2836 (w); 1594 (s); 1509 (m); 1433 (m); 1251 (s); 1025 (m); 948 (m); 836 (m).

ESI-MS *m/z*: 637 (M+Acetat); 577 (M⁺)

Fulvenphosphol 16a

Zu einer Lösung von 0.1795 g (0.4 mmol) **10a** in 10 ml CH₂Cl₂ werden 4 ml einer 1M Lösung P(OMe)₃ in THF bei 0°C zugesetzt und über Nacht unter

Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Man erhält ein gelbes Pulver (0.1 g, 0.2 mmol) – das Fulvenphosphol **16a** – und eine rote Lösung, die noch den Ausgangskomplex **10a** enthält. Ausbeute: 0.1 g (50%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 7.45 (d, $^3J_{\text{HH}}=7.82$, 4H, aryl); 7.24 (m, 4H, aryl); 7.03 (m, 2H, aryl); 5.13 (d, $^3J_{\text{PH}}=16.9$, 2H, Phosphol-*H*); 4.41 (s, 2H, Fulven- CH_2); 3.53 (d, $^3J_{\text{PH}}=10.4$, 3H, P-O-*Me*); 1.83 (s, 6H, Fulven-*Me*); 0.66 (s, 6H, Fulven-*Me*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 128.4; 124.6 (aryl-C); 100.7 (fulven-C); 96.6 (fulven-C); 74.4 (d; $^2J_{\text{PC}}=28.7$, P-O- CH_3); 11.14 (fulven CH_3); 6.28 (fulven- CH_3).

IR [cm^{-1}]: 3043 (w); 2937 (w); 2909 (w); 2849 (w); 2832 (w); 1597 (m); 1498 (m); 1447 (m); 1383 (m); 1201 (s); 1032 (s); 763 (s); 740 (s); 697 (s); 587 (w); 546 (w); 506 (w); 466 (w).

ESI-MS m/z : 518 [M^+]

($\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{RuPO}_2$): C 62.6 (calc. 62.6); H 5.6 (calc. 5.6).

*Cp**Ru-allylcarben **15a** + Fulvenphosphol **16b**

Zu einer Lösung von 0.063 g (0.1 mmol) **10b** in 10 ml CH_2Cl_2 werden 0.1 ml einer 1 M Lösung $\text{P}(\text{OMe})_3$ in THF bei 0°C zugesetzt. Die Lösung wird sofort dunkelgrün. Das Lösungsmittel wird bei 0°C im Vakuum abgezogen und der Rückstand erst mit 5 ml Pentan, dann mit 5 ml Diethylether gewaschen. Man erhält das Fulvenphosphol **16b** als ein oranges Pulver (0.035 g, 0.05 mmol) und eine dunkelblaue Lösung, die nach Abziehen des Lösungsmittels 0,035 g (0.05 mmol) des Allylcarbena **15a** als ein dunkelblaues Pulver ergibt.

Einkristalle des Allylcarbena **15a** werden durch Kristallisation aus einer CH_2Cl_2 -Lösung erhalten, die mit Diethylether und Pentan überschichtet wird.

Allylcarben **15a**

$^1\text{H-NMR}$: δ = 7.69-7.37 (m, 8H); 6.77 (d, $^3J_{\text{PH}}=17.9$, 1H); 4.78 (s, 1H); 3.30 (d, $^3J_{\text{PH}}=11.1$, 3H); 3.31 (d, $^3J_{\text{PH}}=11.1$, 3H); 1.42 (s, 15H).

^{31}P -NMR: $\delta = 31.3$.

IR [cm^{-1}]: 2963 (m); 2943 (m); 2908 (m); 1261 (m); 1084 (s); 1032 (s); 802 (s); 561 (w).

ESI-MS m/z : 707 [M^+].

($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{O}_3\text{PRu}$): C 47.92 (calc. 47.54); H 4.94 (calc. 4.42).

Fulvenphosphol **16b**

^1H -NMR: $\delta = 7.25$ (m, 8H, aryl); 5.1 (d, $^3J_{\text{PH}} = 16.6$, 2H Phosphol-*H*); 4.29 (s, 2H Fulven- CH_2); 3.4 (d, $^3J_{\text{PH}} = 9.8$, P-O-*Me*); 1.79 (s, 6H, Fulven-*Me*); 0.64 (s, 6H, Fulven-*Me*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 136$; 131; 125; 118; 105 (Fulven-Ring); 101 (Fulven-Ring); 95 (Fulven-Ring); 74; 66 (d, $J = 29.3$, P-O-*Me*); 54; 53; 11 (Fulven-*Me*); 7 (Fulven-*Me*).

IR [cm^{-1}]: 3043 (w); 2907 (w); 2830 (w); 1584 (w); 1491 (s); 1271; 1198 (m); 1025 (s); 833 (m); 746 (m).

^{31}P -NMR: $\delta = 41.5$.

ESI-MS m/z : 677 [M^+].

*Cp*Ru*-allylcarben **15b** + Fulvenphosphol **16c**

Zu einer Lösung von 0.053 g (0.1 mmol) **10c** in 15 ml CH_2Cl_2 werden 0.1 ml einer 1M Lösung $\text{P}(\text{OMe})_3$ in THF bei 0°C zugesetzt und auf RT gebracht. Da es bei RT keine Reaktion stattfindet, wird die Lösung für 3 h am Rückfluss erhitzt, bis ein Farbumschlag von rot nach grün stattgefunden hat. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand erst mit 5 ml Pentan, dann mit 5ml Diethylether gewaschen. Man erhält das Fulvenphosphol **16c** als ein gelbes Pulver, und eine dunkelblaue Lösung, die nach Abziehen des Lösungsmittels das Allylcarben **15b** als ein dunkelblaues Pulver ergibt. Ausbeute: 0,03 g **15b** (50%);

^1H -NMR: $\delta = 7.3$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$, 4H); 6.7 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$, 4H); 6.6 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$, $^4J_{\text{PH}} = 13.9$, 1H); 4.6 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$, 1H, mesoallyl-*H*); 3.82 (s, 3H, O-*Me*); 3.8 (s,

3H, O-Me); 3.3 (d, $^3J_{\text{PH}}=10.7$, 3H, P-O-Me); 3.2 (d, $^3J_{\text{PH}}=10.7$, 3H, P-O-Me); 1.45 (s, 15H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 242 (Ru=C); 156 (aryl-C-O-Me); 132; 127; 125; 94 (Cp*-C); 88 (mesoallyl-C); 73.9 (P-O-Me, $^2J_{\text{CP}}=29.2$); 55 (O-Me); 54 (C-P, $J_{\text{PC}}=90$); 11 (Cp*-Me).

^{31}P -NMR: δ = 31.4.

ESI-MS m/z : 611 [M^+].

Fulvenphosphol 16c

Ausbeute: 0.028 g (50%)

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit THF und Pentan und Lagern bei -80°C für 8 Wochen gewonnen.

^1H -NMR: δ = 7.28 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.5$, 4H, aryl); 6.69 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.2$, 4H, aryl); 4.95 (d, $^3J_{\text{PH}}=17.1$, 2H, Phosphol-H); 4.31 (s, 2H, Fulven- CH_2); 3.68 (s, 6H, O- CH_3); 3.43 (d, $^3J_{\text{PH}}=10.3$, 3H, P-O-Me); 1.75, (s, 6H, Fulven-Me); 0.63 (s, 6H, Fulven-Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 156.63 (MeO-C); 127.47; 125.61; 113.83 (aryl.-C); 105.8 (Fulven-C); 100.53 (Fulven-C); 96.28 (Fulven-C); 74.09 (d, $^2J_{\text{PC}}=29.3$, P-O- CH_3); 66.98 (Fulven- CH_2); 57.1 (Phosphol-C); 54.99 (O- CH_3); 52.9 (d, $^2J_{\text{PC}}=7.3$, Phosphol-C); 11.05 (Fulven- CH_3); 6.8 (Fulven- CH_3).

^{31}P -NMR: δ = 43.61.

IR [cm^{-1}]: 3060 (w); 2965 (w); 2936 (w); 2835 (w); 1515 (s); 1246 (m); 1189 (m); 1035 (m); 834 (m); 741 (m).

ESI-MS m/z : 579 [M^+].

*[Cp*Ru(1,2,4-triphenyl)benzol]⁺Cl⁻ 11*Cl*

0,085 g (8.38 mmol) Phenylacetylen werden bei 0°C zu einer Lösung von 0.045 g Cp*Ru(COD)Cl in 30 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Kühlbad wird entfernt und die Lösung 72 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit kaltem Hexan (0°C) gewaschen. Man erhält ein gelbes Pulver. Einkristalle für die Röntgenstrukturbestimmung werden durch Lagern aus einer mit Hexan überschichteten Lösung in CH₂Cl₂ bei -30°C während zwei Wochen erhalten. Ausbeute: 0.046 g (0.078 mmol, 49%)

¹H-NMR: δ = 7.92 (d, ³J_{HH}=7.17, 2H); 7.74 (d, ³J_{HH}=5.91, 1H); 7.55-7.12 (m, 12H); 6.81 (d, ³J_{HH}=5.91, 1H); 6.28 (s, 1H); 5.27 (s, 1H); 1.68 (s, 15H).

¹³C{¹H}-NMR: δ = 134.6; 132.9; 130.9-128.4 (aryl.-C); 127.2; 127.1; 95.6; 10.1.

IR [cm⁻¹]: 3053 (m); 2922 (m); 1492 (m); 1475 (m); 1449 (m); 1384 (s); 1074 (m); 1028 (m), 699 (s).

*[Cp*Ru(η⁶-tolyl)⁺Cl⁻ 5*

0.1634 g (4.3 mmol) Cp*Ru(COD)Cl werden in 50 ml Toluol mit 0.1532 g (8.6 mmol) 1,2-Diphenylacetylen 24 h am Rückfluss gekocht. Über Nacht wird die Lösung auf RT abgekühlt, wobei sich ein hellbrauner Niederschlag bildete. Die überstehende Lösung wird abgezogen und der Niederschlag am Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.67 g (48%)

¹H-NMR: δ = 5.99 (t, ³J_{HH}=5.8, 2H, aryl); 5.91 (pseudo-t, ³J_{HH}=5.8, ³J_{HH}=5.8, 1H, aryl); 7.21(d, ³J_{HH}=5.8, 2H, aryl); 2.16 (s, 3H, tolyl-Me); 1.95 (s, 15H, Cp*).

¹³C{¹H}-NMR: δ = 140.0; 135.6; 127.0; ^122.6; 99.8; 18.7; 10.9.

IR [cm⁻¹]: 3057 (w); 2911 (w); 2864 (w); 1613 (w); 1453 (m); 1385 (m); 1036 (m); 865 (m).

ESI-MS *m/z*: 329 [M⁺].

(η^3 -1,2,3,4-tetramethyl-cyclopentadienyl)ruthenium(COD)Cl 3a

Eine Mischung aus 6 g (23 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 10 ml Tetramethylcyclopentadien wird in 100 ml Ethanol über Nacht am Rückfluss erhitzt. Dabei wechselt die Farbe der rotbraunen Lösung über grün zu braun, gegen Ende der Reaktionszeit bildet sich ein brauner Niederschlag. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel auf ca 50 ml eingeeengt und das Rohprodukt über Nacht bei -30°C auskristallisiert. Der Niederschlag wird über eine Fritte abgesaugt, dann mit Diethylether bis zur Farblosigkeit der Waschlösung, anschließend noch mit ca. 20 ml Pentan gewaschen. Das so erhaltene luftempfindliche, rotbraune Produkt wird in ca. 60 ml CHCl_3 gelöst, und über wenig silanisierendes Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird mit ca. 60 ml Pentan überschichtet und bei -30°C über Nacht auskristallisiert. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, das Produkt mit ca. 20 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5.8 g (10 mmol)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.0$ (br. s, 1H, Cp-Ring-H); 1.6 (br. s, 6H Cp- CH_3); 1.0 (br. s, 6H, Cp- CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 107.9$; 103.3; 89.2; 10.8; 9.9.

ESI-MS m/z : 586 [M^+].

EA: ($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Ru}_2\text{Cl}_4$): C 36.9 (calc. 36.9); H 4.5 (calc. 4.5).

Eine Mischung aus 5.8 g (10 mmol) $((\text{CpMe}_4)\text{RuCl}_2)_2$ und 20 ml COD wird in Ethanol über Nacht am Rückfluss erhitzt. Dabei klart die dunkelbraune Suspension auf und man erhält eine dunkelrote Lösung in der sich bereits orangegelbe Kristalle bilden. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Pentan extrahiert, wobei das Endprodukt in der Lösungsmittelvorlage bereits auskristallisiert. Das überstehende Lösungsmittel wird bis auf ca 30 ml eingeeengt und der Rest vom Niederschlag abfiltriert. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.1 g (3 mmol). Einkristalle für

eine Röntgenstrukturbestimmung werden durch Lagern einer mit Pentan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung bei –80°C gewonnen.

¹H-NMR: δ = 4.22 (s, 1H Cp-H); 4.23-4.20 (m, 2H, COD); 3.8 (m, 2H, COD); 2.5 (m, 2H, COD); 2.0-1.8 (m, 6H, COD); 1.6 (s, 6H, Cp-CH₃); 1.47 (s, 6H, Cp-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR: δ = 98.1; 96.7; 84.8; 82.6; 81.7; 31.4; 28.4; 11.0; 9.2.

ESI-MS *m/z*: 331 [M-Cl].

Umsetzungen mit (CpMe₄)Ru(COD)Cl 3a

0.2 ml (1.4 mmol) p-Methoxyphenylacetylen werden bei 0°C zu einer Lösung von 0.2841 g (0.7 mmol) (CpMe₄)Ru(COD)Cl in 20 ml THF hinzugefügt. Die Mischung wird bei 0°C für 5 min gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel bei 0°C im Vakuum abgezogen und die restlichen flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wird im Rohprodukt charakterisiert. Ausbeute: 0.14 g (41%).

¹H-NMR: δ = 7.48 (s, 2H, Cyclopentatrien); 7.12 (d, ³J_{HH} = 7.9, 4H, aryl); 6.67 (d, ³J_{HH} = 8.5, 4H aryl); 4.4 (s, 1H, Cp-H); 3.75 (s, 6H, O-CH₃); 1.60 (s, 6H, Cp-CH₃); 1.17 (s, 6H, Cp-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR: δ = 262 (carben); 158; 153; 126; 114; 109; 104; 86; 55 (Methoxy-C); 11 (Cp-Me); 9.7 (Cp-Me).

6 Anhang Röntgenstrukturtabellen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Siemens SMART 1000CCD-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung und Graphitmonochromator durchgeführt. Die Daten sind Lorentz- und Polarisations- korrigiert, die experimentelle Absorptionskorrektur erfolgte mit SADABS. Als Programme kamen SHELXL 97, XPMA, WINRAY und SADABS zur Anwendung.

Tabelle 1: Kristallographische Daten des kationischen Komplexes **11*Cl**

Empirical formula	C ₃₅ H ₃₅ Cl ₃ Ru
Formula weight	661.03
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.2 mm ³
Crystal system	monoklin
Space group	P2 ₁ /n (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 1101.0 (1) pm
	b = 1303.3 (3) pm
	c = 2126.6 (3) pm
	α = 90°
	β = 95.644 (13)°
	γ = 90°
Volume	3036.9 (9) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 4
Density (calculated)	1.446 g/cm ³
Temperature	200 K
θ-Range	1.84 ≤ θ ≤ 28.38 °
Scan	ω-Scan, Δ ω=0.3 °
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -28 ≤ l ≤ 27
Number of reflections measured	31625
independent reflections	7475
reflections observed	6026
Refined parameters	362
Residual electron density	0.948 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
R indices	R ₁ = 0.0261 (I > 2σ)
	R _w = 0.0697 (all data on F ²)

Standard deviations in parentheses.

Tabelle 2 Kristallographische Daten für zwei Moleküle **10b** im Kristall.

no full sphere of data collected, crystallises with one molecule CH₂Cl₂ per unit

Empirical formula	C _{26.50} H ₂₆ Br ₂ Cl ₂ Ru
Formula weight	676.26
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1 (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 1101.2(06) pm
	b = 1168.6(04) pm
	c = 1215.8(07) pm
	α = 76.38(07)°
	β = 72.98(02)°
	γ = 68.78(05)°
Volume	1380(3) × 10 ⁶ pm ³
Z	z=2,
Calculated density	1.628 g/cm ³
Absorption coefficient	3.669 mm ⁻¹
F(000)	666
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.15 mm ³
θ range	1.77 to 28.25 deg.
scan	ω-Scan, Δ ω=0.45
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	4236
independent reflections	4205
reflections observed	2262
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
refined parameters	327
Goodness-of-fit on F ²	0.974
Final R indices	R ₁ = 0.0673 (I > 2σ)
R indices	R _w = 0.2123 (all data on F ²)
residual electron density	1.155 × 10 ⁻⁶ e/pm ³

standard deviations in parentheses

Tabelle 3 Kristallographische Daten des Komplexes Chloro-2,5-bis-(p-Bromphenyl)-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien **10b**.

Empirical formula	C ₂₉ H ₂₇ Br _{2.5} ClRu
Formula weight	711.80
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.03 mm ³
Crystal system	triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 971.7 (1) pm
	b = 1205.1 (2) pm
	c = 1279.8 (2) pm
	α = 95.746 (2)°
	β = 111.221 (2)°
	γ = 97.221 (2)°
Volume	1368.6 (3) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 2
Density (calculated)	1.727 g/cm ³
Temperature	200 K
θ-Range	1.72 ≤ θ ≤ 28.33 °
Scan	ω-Scan, Δ ω=0.45 °
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 16,
	-15 ≤ l ≤ 16
Number of	
reflections measured	9460
independent reflections	6445
reflections observed	2111
Refined parameters	307
Residual electron density	1.586 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
R indices	R ₁ = 0.0488 (I > 2σ)
	R _w = 0.1299 (all data on F ²)

Standard deviations in parentheses.

Tabelle 4: Kristallographische Daten des Komplexes Chloro-2,5-bis-(p-Methoxyphenyl)-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien **10c**

Empirical formula	C ₂₈ H ₃₁ ClO ₂ Ru
Formula weight	536.05
Crystal size	0.2 x 0.05 x 0.05 mm ³
Crystal system	monoklin
Space group	P2(1)/c (no.14)
Unit cell dimensions	a = 904.18(6) pm
	b = 1861.07(13) pm
	c = 1470.40(10) pm
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 91.4070(10)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2473.6(3) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 4
Density (calculated)	1.439 g/cm ³
Temperature	200(2) K
θ -Range	1.77 $\leq \theta \leq$ 28.32 $^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Index ranges	-11 $\leq h \leq$ 11, -24 $\leq k \leq$ 24, -19 $\leq l \leq$ 19
Number of	
reflections measured	26079
independent reflections	6037
reflections observed	5029
Refined parameters	303
Residual electron density	4.00 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
R indices	R ₁ = 0.0269 (I > 2 σ)
	R _w = 0.0622 (all data on F ²)

Standard deviations in parentheses.

Tabelle 5: Kristallographische Daten des Komplexes Chloro-2,5-bis-(p-benzoylamidophenyl)-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien **10d**

Empirical formula	C ₄₄ H ₄₃ Cl N ₂ O ₃ Ru
Formula weight	784.32
Crystal size	0.2 x 0.05 x 0.05 mm ³
Crystal system	triklin
Space group	P-1 (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 1038.42(16) pm
	b = 1276.78(19) pm
	c = 1531.5(2) pm
	$\alpha = 71.416(3)^\circ$
	$\beta = 87.498(3)^\circ$
	$\gamma = 71.832(3)^\circ$
Volume	1825.2(5) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 2
Density (calculated)	1.427 g/cm ³
Temperature	235(2) K
θ -Range	1.41 $\leq \theta \leq$ 28.39 °
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45$
Index ranges	-13 $\leq h \leq$ 12, -16 $\leq k \leq$ 16, -20 $\leq l \leq$ 17
Number of	
reflections measured	12600
independent reflections	8609
reflections observed	2330
Refined parameters	472
Residual electron density	1.311 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
R indices	R ₁ = 0.0730 (I > 2 σ)
	R _w = 0.1858 (all data on F ²)

Standard deviations in parentheses.

Tabelle 6: Kristallographische Daten des kationischen Allyl-Carben-Komplexes **14a**

Empirical formula	C ₃₂ H ₃₉ Cl ₁₀ PRu
Formula weight	910.17
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.2 mm ³
Crystal system	triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 1186.43 (9) pm
	b = 1201.07 (9) pm
	c = 1548.7 (1) pm
	α = 84.047 (1)°
	β = 71.703 (1)°
	γ = 73.680 (1)°
Volume	2010.6 (3) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 2
Density (calculated)	1.503 g/cm ³
Temperature	200 K
θ-Range	1.39 ≤ θ ≤ 28.31 °
Scan	ω-Scan, Δ ω=0.3 °
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20
Number of	
reflections measured	21732
independent reflections	9575
reflections observed	6612
Refined parameters	497
Residual electron density	1.065 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
R indices	R ₁ = 0.0472 (I > 2σ)
	R _w = 0.1245 (all data on F ²)

Standard deviations in parentheses.

Tabelle 7: Kristallographische Daten des Allyl-Carben-Komplexes **15a**

Empirical formula	C ₂₈ H ₃₁ Br ₂ O ₃ PRu
Formula weight	707.39
Crystal size	0.4 x 0.4 x 0.2 mm ³
Crystal system	triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 955.88 (6) pm
	b = 1190.57 (7) pm
	c = 1338.80 (8) pm
	α = 111.212 (1)°
	β = 101.854 (1)°
	γ = 90.100 (1)°
Volume	1385.2 (1) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 2
Density (calculated)	1.696 g/cm ³
Temperature	200 K
θ-Range	1.39 ≤ θ ≤ 28.31 °
Scan	ω-Scan, Δ ω=0.3 °
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, 17 ≤ l ≤ 17
Number of	
reflections measured	14391
independent reflections	6533
reflections observed	5793
Refined parameters	335
Residual electron density	0.976 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
R indices	R ₁ = 0.0263 (I > 2σ)
	R _w = 0.0705 (all data on F ²)

Standard deviations in parentheses.

Tabelle 8: Kristallographische Daten des Fulven-Phosphol-Komplexes **16c**

Empirical formula	C ₂₉ H ₃₃ O ₄ PRu
Formula weight	577.59
Crystal size	0.15 x 0.05 x 0.05 mm ³
Crystal system	monoklin
Space group	P2(1)/n (no.14)
Unit cell dimensions	a = 1214.90(14) pm
	b = 1586.86(18) pm
	c = 1343.19(18) pm
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 99.832(3)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2551.5(5) (1) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 4
Density (calculated)	1.504 g/cm ³
Temperature	200 K
θ -Range	2.00 \leq θ \leq 28.34 $^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Index ranges	-16 \leq h \leq 15, -21 \leq k \leq 21, -6 \leq l \leq 17
Number of	
reflections measured	17174
independent reflections	6212
reflections observed	1751
Refined parameters	324
Residual electron density	0.458 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
R indices	R ₁ = 0.0515 (I > 2 σ)
	R _w = 0.0988 (all data on F ²)

Standard deviations in parentheses.

Tabelle 9: Kristallographische Daten des Benzoylphosphopin-Rutheniumkomplexes 17

Comment: Crystal was measured with 80 s/frame at -40 degrees.

Empirical formula	C184 H184 Cl4 O8 P4 Ru4
Formula weight	3193.27
Temperature	233(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1 (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 11.5262(11) Å
	b = 17.3584(17) Å
	c = 19.4581(19) Å
	α = 99.426(2) deg.
	β = 96.375(2) deg.
	γ = 97.007(2) deg.
Volume	3777.6(6) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.404 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.567 mm ⁻¹
F(000)	1656
Crystal size	0.2 x 0.05 x 0.5 mm ³
θ range	1.20 to 28.29 deg.
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Index ranges	-15 \leq h \leq 8, -22 \leq k \leq 22, -25 \leq l \leq 24
reflections measured	25976
independent reflections	17726
reflections observed	4445
Refined parameters	942
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
R indices	R1 = 0.0580 (I > 2 σ)
	Rw = 0.1132 (all data on F ²)
residual electron density	0.636 x 10 ⁻⁶ e/pm ³

Tabelle 10: Kristallographische Daten des Komplexes **3a** (η^3 -1,2,3,4-tetramethyl-Cyclopentadienyl)Ruthenium(η^2 , η^2 -1,5-Cyclooctadien)Chlorid

Empirical formula	C ₃₄ H ₅₀ Cl ₂ Ru ₂
Formula weight	731.78
Crystal size	0.4 x 0.4 x 0.2 mm ³
Crystal system	triklin
Space group	P-1 (no.2)
Unit cell dimensions	a = 730.75(4) pm
	b = 936.19 (5) pm
	c = 1294.23 (7) pm
	α = 98.6490(10) [°]
	β = 104.7530(10) [°]
	γ = 109.5990(10) [°]
Volume	779.12(7) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 1
Density (calculated)	1.560 g/cm ³
Temperature	200(2) K
θ -Range	1.68 \leq θ \leq 28.31 $^{\circ}$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega$ =0.45 $^{\circ}$
Index ranges	-9 \leq h \leq 9, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16
Number of	
reflections measured	8352
independent reflections	3712
reflections observed	3480
Refined parameters	182
Residual electron density	0.795 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
R indices	R ₁ = 0.0224 (I > 2 σ)
	R _w = 0.0585 (all data on F ²)

Standard deviations in parentheses.

Tabelle 11: Kristallographische Daten des Komplexes *Bromo-2,5-bis- (phenyl)-Cp*Ruthenacyclopenta-1,3,5-trien 10e*

Empirical formula	C ₁₃ H _{13.5} Br _{0.5} Ru _{0.5}
Formula weight	280.23
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.1 mm ³
Crystal system	orthorhombic,
Space group	Pnma (no. 62)
Unit cell dimensions	a = 1883.61(11) pm
	b = 1590.50(10) pm
	c = 730.7(4) pm
	α = 90°
	β = 90°
	γ = 90°
Volume	2118.4(2) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 8
Density (calculated)	1.580 g/cm ³
Temperature	200(2) K
θ-Range	2.16 ≤ θ ≤ 28.27 °
Scan	ω-Scan, Δ ω=0.45 °
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 24, -20 ≤ k ≤ 21, -9 ≤ l ≤ 9
Number of	
reflections measured	22072
independent reflections	2792
reflections observed	1945
Refined parameters	143
Residual electron density	0.691 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
R indices	R ₁ = 0.0399 (I > 2σ)
	R _w = 0.1194 (all data on F ²)

Standard deviations in parentheses.

7 Danksagung

Ich möchte mich bei allen Mitgliedern und Ex-Mitgliedern der Arbeitsgruppe Dinjus für die ausgezeichnete Atmosphäre und die freundschaftliche Unterstützung bei der Bewältigung von Schwierigkeiten von Herzen bedanken. Ich habe mich in diesem Arbeitskreis ausgesprochen wohl gefühlt.

Olaf Walter danke ich für die engagierte Zusammenarbeit, die vielen hilfreichen Diskussionen und Anregungen sowie die Röntgenstrukturanalysen.

Ebenso möchte ich folgenden lieben Menschen danken, die stets zuverlässig und schnell alles gemessen haben, was ich ihnen an Proben brachte:

Thomas Zevaco und Franz Gassner für NMR-Messungen, Gilbert Zwick für ESI-MS-Messungen, Renate Will für GC-MS-Messungen, Ricki Drexler und Jan Bringmann für die Einführung in die CV und einen Teil der Messungen, Hanns Klewe-Nebenius (IFIA) für XPS-Messungen.

Doreen Neumann, Sandra Faas und Uwe Storzer danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Doreen versorgte mich auch mit zahlreichen Geräten und Chemikalien.

Mein größter DANK gilt Peter Schulz.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung in jeglicher Hinsicht, die es mir ermöglichte, das Studium meiner Wahl durchzuführen.

Ich möchte nicht schließen, ohne meinem Chef, Herrn Dinjus, gedankt zu haben. Die Arbeit hat mir fast immer Spaß gemacht und ich würde es wieder machen.

Literatur

- 1 W. Reppe, O. Schlichtin, K. Klager, T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem*, **1948**, 560, 1.
- 2 W. Hubel in *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Wiley, New York, **1968**, 273.
- 3 P. J. Stang, F. Diederich, Ed., *Modern Acetylene Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- 4 a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **1951**, 18, c71; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.
- 5 N. E. Shore in *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost, I. Fleming, Ed.; Pergamon, Oxford, **1991**, Vol.5, 1129.
- 6 a) J. Le Paih, S. Derien, P. H. Dixneuf, *Chem. Comm.*, **1999**, 1437.
b) K. Matsuda, H. Ohkita, S. Kuramatani, K. Itoh, *Organometallics*, **1993**, 12, 2221; c) P. Pertici, A. Verrazzani, G. Vitulli, R. Baldwin, M. A. Bennett, J. *Organomet. Chem.*, **1998**, 551, 37; d) E. Lindner, R.-M. Jansen, H. A. Mayer, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 8, 2355; e) B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Organometallics*, **1990**, 9, 1106.
- 7 M. Crocker, S. F. T. Froom, M. Green, K. R. Nagle, A. G. Orpen, D. M. Thomas, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 2803.
- 8 a) J. Le Paih, S. Derien, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.*, **1999**, 1437.
b) K. Matsuda, H. Ohkita, S. Kuramatani, K. Itoh, *Organometallics*, **1993**, 12, 2221; c) P. Pertici, A. Verrazzani, G. Vitulli, R. Baldwin, M. A. Bennett, J. *Organomet. Chem.*, **1998**, 551, 37; d) E. Lindner, R.-M. Jansen, H. A. Mayer, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 8, 2355; e) B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Organometallics*, **1990**, 9, 1106.
- 9 Y. Yamamoto, H. Kitahara, R. Ogawa, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 4310.
- 10 Y. Yamamoto, H. Kitahara, R. Ogawa, K. Itoh, *J. Org. Chem*, **1998**, 63, 9610.
- 11 C. S. Yi, R. Torres-Lubian, N. Liu, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *Organometallics*, **1998**, 17, 1257.

-
- 12 Y. Yamamoto, R. Ogawa, K. Itoh, *Chem. Commun.*, **2000**, 549.
- 13 a) J. Le Paih, S. Derien, I. Özdemir, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7400; b) S. Derien, L. Ropartz, J. Le Paih, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 64, 3524.
- 14 B. M. Trost, J. A. Martinez, R. J. Kulawiec, A. F. Indolese, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10402.
- 15 B. Moreno, S. Sabo-Etienne, F. Dahan, B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 498, 139;
- 16 R. W. Jordan, W. Tam, *Org. Lett.*, **2000**, 2(19), 3031.
- 17 M. O. Albers, D. J. A. de Waal, D. C. Liles, D. J. Robinson, E. Singleton, M. B. Wiege, *Chem. Commun.*, **1986**, 1680.
- 18 S. Arzberger, E. Dinjus, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 19 C. Gemel, A. La Pensee, K. Mauthner, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Monatshefte für Chemie*, **1997**, 128, 1189.
- 20 P. Perticci, A. Verrazzani, G. Vitulli, R. Baldwin, M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 551, 37.
- 21 C. Slugovc, D. Doberer, C. Gemel, R. Schmid, K. Kirchner, B. Winkler, F. Stelzer, *Monatshefte für Chemie*, **1998**, 129, 221.
- 22 D. Döpp, H. Döpp, in *Houben-Weyl*, 13(5), 972.
- 23 S. Pawlenko in *Houben-Weyl*, 6(2), 226.
- 24 A. J. Deeming, G. Hogarth, M. Y. Lee, M. Saha, S. P. Redmond, H. Phetmung, A. G. Orpen, *Inorg. Chem. Acta*, **2000**, 309, 109.
- 25 S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis*, **1980**, 627.
- 26 K. Matsuda, K. Itoh, *Organometallics*, **1993**, 12, 2221.
- 27 C. Ernst, O. Walter, E. Dinjus, S. Arzberger, H. Görls, *J. Prakt. Chem.*, **1999**, 8, 341.
- 28 a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 2179; b) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 100; c) C. Slugovc, C. Gemel, J.-Y. Shen, D. Doberer, R. Schmid, K. Kirchner, K. Mereiter, *Monatshefte für Chemie*, **1999**, 130, 363.

-
- 29 a) P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1698; b) S. C. Hockett, L. L. Miller, *Organometallics*, **1988**, *7*, 686.
- 30 V. Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 571.
- 31 H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie*, **1996**, 274, VCH-Verlag Weinheim, 3. Auflage.
- 32 H. Schaffrath, W. Keim, *J. Mol. Cat, A:Chemical*, **2001**, *168*, 9.
- 33 M. H. Wang, U. Englert, U. Kölle, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 127; und darin zitierte Literatur.
- 34 R. Chen, K.-C. Zhang, L. Liu, X.-S. Li, Q.-X. Guo, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *338*, 61.
- 35 weitere Beispiele für die elektronischen Einflüsse der Acetylen-substituenten auf den Reaktionsverlauf: a) F. Robert, A. Millet, Y. Gimbert, D. Konya, A. E. Greene, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5396; b) H. Suzuki, K. Itoh, Y. Ishii, K. Simon, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 8494; c) L. D. Brown, K. Itoh, H. Suzuki; K. Hirai, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 8232.
- 36 a) R.J. Puddephatt, *Chem. Commun.*, **1998**, 1055; b) O. Lavastre, M. Even, C. Troccon, P. H. Dixneuf, *Macromol. Symp.*, **1997**, *122*, 71; c) I. Manners, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 1713; d) P. Nguyen, P. Gomez-Elipse, I. Manners, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1515; e) N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Pol. Sci.*, **1981**, *41*, 149; f) G. Jia, W. F. Wu, R. C. Yeung, H. P. Xia, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *539*, 53.
- 37 a) K. Sonogashira, S. Takahashi, N. Hagihara, *Macromolecules*, **1977**, *10*, 879; b) B. F. G. Johnson, A. K. Kakkar, M. S. Kahn, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *409*, C12.
- 38 a) I. Tomita, A. Nishio, T. Igarashi, T. Endo, *Pol. Bull.*, **1993**, *30*, 179; b) S. S. H. Mao, T. D. Tilley, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *521*, 425; c) S. S. H. Mao, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5365.
- 39 H. Nishihara, T. Shimura, A. Ohkubo, N. Matsuda, K. Aramaki, *Adv. Mater.*, **1993**, *5(10)*, 752.

-
- 40 a) M. Moroni, J. Le Moigne, S. Luzzati, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 562; b) K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 752.
- 41 H. Masui, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, (219-221), 957 sowie darin zitierte Literatur.
- 42 K. Mauthner, K. M. Soldouzi, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4681.
- 43 E. Becker, E. Rüba, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics*, **2001**, *20*; 3851.
- 44 M. Crocker, M. Green, G. Orpen, H.-P. Neumann, C. J. Schaverien, *Chem. Comm.*, **1984**, 1351;
- 45 C. Ernst, O. Walter, E. Dinjus, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *627*, 249.
- 46 a) M. W. Schoonover, R. Eisenberg, *J. Am. Soc.*, **1977**, *99*, 8317; b) M. W. Schoonover, C. P. Kubiak, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 3050:
- 47 S. Holland, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Organometallics*, **1983**, *2*, 1234.
- 48 H.-J. Kim, N.-S. Choi, S. W. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *616*, 67.
- 49 D. M. Hankin, A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 4063.
- 50 P. J. Fagan, W. S. Mahoney, J. C. Calabrese, I. D. Williams, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1843.
- 51 K. Yasufuku, A. Hamada, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4363.
- 52 a) L. Fan, M. L. Turner, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, O. V. Gusev, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 385; b) M. Sato, Y. Kawata, A. Kudo, A. Iwai, H. Saitoh, S. Ochiai, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 2215; c) C. Li, L. Luo, S. P. Nolan, W. Marshall, P. Fagan, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3456; d) C. Gemel, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5601; e) L. Fan, C. Wei, F. B. Aigbirhio, M. L. Turner, O. V. Gusev, L. N. Morozova, D. R. T. Knowles, P. M. Maitlis, *Organometallics*, **1996**, *15*, 98.

-
- 53 M. Crocker, M. Green, K. N. Nagle, A. G. Orpen, H. P. Neumann, C. E. Morton, C. J. Schaverien, *Organometallics.*, **1990**, 1442.
- 54 T. J. Johnson, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2725.
- 55 Y. Segall, E. Shirin, I. Granoth, *Phosphorus Sulfur*, **1980**, *8*, 243.
- 56 W. Winter, *Angew. Chem.*, **1975**, *87*, 172.
- 57 W. Winter, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *92*, 97.
- 58 N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.*, **1984**, 1161.
- 59 S. Arzberger, E. Dinjus, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 60 T. D. Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **1984**, *3*, 274.
- 61 Y. Yamada, J. Mizutani, M. Kurihara, H. Nishihara, *J. Organomet. Chem*, **2001**, 637-639, 80.
- 62 T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds (Editors), *Handbook of Conducting Polymers (sec. Ed.)*, **1998**, M. Dekker-Verlag, und darin zitierte Literatur.
- 63 H. Nishihara, T. Shimura, A. Ohkubo, N. Matsuda, K. Aramaki, *Adv. Mat.*, **1993**, *5*, 752.
- 64 P. Pickup in *Modern Aspects of Elektrochemistry (33)*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **1999**.
- 65 J. M. Andre, J. Delhalle, J. L. Bredas, Eds, *Quantum Chemistry aided Design of Organic Polymers*, World Scintific, River Edge, NJ, **1991**.
- 66 N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.*, **1984**, 1161.
- 67 H. Nishida, T. Kaneko, N. Yoshioka, H. Akiyama, M. Igarashi, E. Tsuchida, *Macromolekules*, **1993**, *26*, 4567.
- 68 A. J. Deeming, G. Hogarth, M.-Y. Lee, M. Saha, S. P. Redmond, H. Phetmung, A. G. Orpen, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *309*, 109.